

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação das Interações de um Derivado de Tanino em
Processos com Membranas Poliméricas de Microfiltração e de
Ultrafiltração**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Renata de Carvalho Teles Bertotto

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação das Interações de um Derivado de Tanino em
Processos com Membranas Poliméricas de Microfiltração e de
Ultrafiltração**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Renata de Carvalho Teles Bertotto

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Isabel Cristina Tessaro

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Avaliação das Interações de um Derivado de Tanino em Processos com Membranas Poliméricas de Microfiltração e de Ultrafiltração*, elaborada por Renata de Carvalho Teles Bertotto como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Juliano Rodrigues Gimenez

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Dr. Rafael Aislan Amaral

Agradecimentos

Aos meus pais, Raul e Rejane, e ao meu esposo Luís Alberto pelo apoio, amizade e por tornar possível este momento.

Aos meus orientadores, Isabel e Nilson, pelos conhecimentos transmitidos, paciência, orientação e dedicação.

À UFRGS e ao PPGEQ, seus professores e funcionários, que fazem desta uma das melhores universidades do País.

Ao bolsista Lucas Schindel, pelo auxílio durante os experimentos.

À Capes, pela bolsa de mestrado.

Aos amigos, colegas e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

O uso de sulfato de alumínio como coagulante no tratamento convencional de água é uma prática comum. No entanto, diversos estudos recentes vêm mostrando que o alumínio residual, presente na água tratada, pode estar diretamente ligado ao mal de Alzheimer. Uma alternativa para substituir o alumínio no tratamento de águas é a utilização de coagulantes naturais, biodegradáveis e atóxicos, como por exemplo, quitosana, *Moringa oleifera* e os produtos derivados de taninos. Simultaneamente, existe a busca por tecnologias mais eficientes para auxiliar o tratamento de água, entre estas tecnologias destacam-se os processos de separação com membranas, mais especificamente a microfiltração (MF) e a ultrafiltração (UF). Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a interação de um derivado de tanino com membranas de MF e UF de diferentes materiais - polietersulfona (PES), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e acetato de celulose (CA) - e de diferentes massas molares de corte ou tamanho de poro nominal (0,2 μm , 20 kDa, 100 kDa), utilizando técnicas de caracterização de membranas e testes de permeação. A pressão de operação para a filtração de 4 horas com a solução de Acquapol C1 – 550 ppm, foi de 0,5 bar para as membranas de MF (AC-0,2, PVDF-0,2) e 2 bar para as membranas de UF (AC-20, PES-100, PES-20, PVDF-100), ambas as pressões abaixo da pressão crítica. As membranas foram caracterizadas quanto à morfologia utilizando microscopia eletrônica de varredura, à estrutura química por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com amostragem por refletância total atenuada, ao caráter hidrofílico através de medidas de ângulo de contato, à permeância hidráulica e ao desempenho na filtração da solução. As membranas de MF apresentaram estrutura mais porosa e maior permeância hidráulica, enquanto as membranas de UF apresentaram estrutura menos porosa e menor permeância hidráulica. Quanto ao caráter hidrofílico, foi possível verificar que a membrana AC-20 é a mais hidrofílica com um ângulo médio de $62^\circ \pm 2,2$, seguido das membranas AC-0,2, PES-100, PES-20, PVDF-100 e PVDF-0,2 com ângulos médios de $73,4^\circ \pm 4,6$, $77^\circ \pm 0,8$, $78,3^\circ \pm 0,9$, $80,1^\circ \pm 2,8$ e $95,2^\circ \pm 1,5$. No teste de filtração, após 4 horas, o fluxo permeado final médio decresceu na seguinte ordem: PVDF-0,2 - AC-20 > PES-100 > PES-20 - PVDF-100 - AC-0,2. O percentual de *fouling* decresceu na seguinte ordem: PVDF-0,2 > (AC-0,2 > PES-20 - AC-20 - PES-100) > PVDF-100, sendo a membrana PVDF-100 a que apresentou menor percentual de *fouling*. Os resultados obtidos neste trabalho comprovaram que os fenômenos de incrustação nas membranas de MF e UF são influenciados tanto pelo tipo de material e massa molar de corte ou tamanho de poro nominal, quanto pelas características das membranas.

Abstract

The use of aluminum sulfate as a coagulant in the conventional water treatment is a common practice. However, several recent studies have shown that the residual aluminum present in the treated water can be directly linked to Alzheimer's disease. An alternative to replace aluminum in the water treatment is the use of coagulants natural, biodegradable and non-toxic, for example, chitosan, *Moringa oleifera* and tannin derivatives. Simultaneously, there is a search for more efficient technologies to support water treatment, among these technologies stand out membrane separation processes, more specifically microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF). In this context, this study aims to evaluate the interaction of a tannin derivative with MF membranes and UF of different materials - polyethersulfone (PES), poly(vinylidene fluoride) (PVDF), cellulose acetate (CA) - and different molar mass cut-off or nominal pore size (0.2 μm , 20 kDa, 100 kDa) using techniques and characterization of membrane permeation test. The operating pressure for 4 hours filtration with Acquapol C1 solution - 550 ppm, was 0.5 bar for the MF membranes (AC-0.2, PVDF-0.2) and 2 bar for the membranes UF (AC-20, PES-100, PES-20, PVDF-100), both pressures below the critical pressure. The membranes were characterized for morphology using scanning electronic microscope, the chemical structure by analyzed by attenuated total reflectance Fourier transform infrared, the hydrophilic character through contact angle measurements, hydraulic Permeation and performance in filtration of the solution. MF membranes had more porous structure and permeance higher hydraulic while UF membranes showed less porous structure and lower hydraulic permeance. Regarding the hydrophilic character, it was verified that the AC-20 is the most hydrophilic membrane with an average angle of $62^\circ \pm 2.2$, followed by AC-0.2 membranes, ESP-100, ESP-20, PVDF-100 and PVDF-0.2 with average angle of $73.4^\circ \pm 4.6$, $77^\circ \pm 0.8$, $78.3^\circ \pm 0.9$, $80.1^\circ \pm 2.8$ e $95.2^\circ \pm 1.5$. The filtration test after 4 hours, the final average permeate flux decreased in this order: (PVDF-0.2 - AC-20) > PES-100 > (PES-20 - PVDF-100 - AC-0.2). The percentage of fouling decreased in the following order: PVDF-0.2 > (AC-0.2 > PES-20 - AC-20 - PES-100) > PVDF-100, with the PVDF-100 membrane presented the lowest percentage of fouling. The results of this study showed that the phenomena of fouling in the MF and UF membranes are influenced both by the type of material and molar cutting mass or nominal pore size, as the characteristics of the membranes.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Quadros.....	xv
Lista de Símbolos.....	xvi
Lista de Abreviaturas.....	xvii
Capítulo 1 - Introdução.....	1
Capítulo 2 - Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Rotas do uso da água	4
2.2 Principais impurezas encontradas na água.....	5
2.3 Processo de tratamento de água	7
2.3.1 Tipos de tratamentos de águas.....	8
2.3.2 Tratamento com membranas	10
2.3.3 Coagulação/floculação.....	11
2.4 Coagulantes.....	16
2.4.1 Coagulantes inorgânicos.....	16
2.4.2 Coagulantes orgânicos.....	17
2.5 Processos de separação por membranas	21
2.5.1 Principais materiais utilizados para fabricação de membranas	22
2.6 Microfiltração e Ultrafiltração	24
2.7 Parâmetros operacionais dos processos de MF e UF.....	26
2.7.1 Fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica.....	26
2.7.2 Fluxo limite <i>versus</i> Fluxo crítico.....	27
2.7.3 Fenômenos limitantes para o PSM	28
2.7.4 Técnicas para caracterização de membranas	32
2.8 Processos combinados de coagulação/floculação e microfiltração ou ultrafiltração.....	37
2.9 Considerações finais	39
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	42
3.1 Reagentes	43
3.2 Membranas.....	43
3.3 Equipamentos.....	44

3.4 Metodologia experimental	45
3.4.1 Determinação da pressão de operação.....	45
3.4.1.1 Condicionamento e compactação da membrana	45
3.4.1.2 Permeância hidráulica.....	47
3.4.1.3 Avaliação do fluxo crítico	47
3.4.2 Filtração com a solução Acquapol C1	48
3.5 Métodos de análise instrumental.....	49
3.5.1 Caracterização das membranas.....	49
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	50
4.1 Determinação da pressão de operação	50
4.2 Filtração com a solução Acquapol C1	55
4.3 Caracterização das membranas	59
4.3.1 Morfologia das membranas	59
4.3.2 Estrutura química.....	66
4.3.3 Caráter hidrofílico.....	70
4.4 Avaliação do percentual de <i>fouling</i>	73
Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	76
Referências Bibliográficas	80
Apêndice A - Compactação das Membranas - 1ª Etapa	86
Apêndice B – Compactação das Membranas - 2ª Etapa.....	90

Lista de Figuras

Figura 2.1. Rotas do uso e disposição da água: Águas, esgotos e água pluvial.	4
Figura 2.2. Classificação das principais impurezas contidas na água.	6
Figura 2.3. Classificação e distribuição dos sólidos em função do tamanho.	6
Figura 2.4. Principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano.	9
Figura 2.5. Configuração esquemática da dupla camada elétrica de um colóide.	13
Figura 2.6. Fotografia da árvore Acácia negra (<i>Acacia mearnsii</i> de Wild).	19
Figura 2.7. a) Estrutura química do tanino hidrolisável, b) Estrutura química do tanino condensado.	20
Figura 2.8. Representação esquemática das configurações de escoamento em PSM: (a) transversal, (b) tangencial.	25
Figura 2.9. Representação esquemática das configurações de escoamento em PSM: (a) filtração transversal, (b) filtração tangencial.	26
Figura 2.10. Representação esquemática do comportamento do fluxo permeado em função da pressão transmembrana, para água pura e para uma solução.	28
Figura 2.11. Representação esquemática do fenômeno de polarização por concentração para os PSM durante o escoamento tangencial, evidenciando a formação de torta sobre a membrana e o gradiente de concentração para os solutos que são retidos pela membrana.	29
Figura 2.12. Perfil da gota séssil mostrando tensões superficiais que atuam nas três linhas de fase de contato.	35
Figura 2.13. Ilustração esquemática de medidas de ângulo de contato dinâmico e estático usando: (a) método da gota séssil, (b) método da bolha cativa, e (c) método da placa de Wilhelmy.	35
Figura 2.14. Representação esquemática do ângulo de contato entre um líquido e uma superfície.	36
Figura 2.15. Representação esquemática dos módulos utilizados no estudo.	39
Figura 3.1. Fluxograma simplificado da metodologia experimental.	42
Figura 3.2. Fotografia do sistema de filtração com membranas.	44
Figura 3.3. Fluxograma simplificado da unidade de bancada: (1) banho termostático, (2) tanque de alimentação, (3) bomba centrífuga, (4) válvula do recirculado, (5) válvula do concentrado, (6) módulo com membrana, (P1 e P2) manômetros.	45

Figura 3.4. Fluxograma simplificado das etapas de determinação da pressão de operação do sistema.	45
Figura 3.5. Fluxograma simplificado das etapas de filtração com a solução de Acquapol C1-550 ppm.	48
Figura 4.1. Fluxo da solução de Acquapol C1 através das membranas AC-0,2 utilizadas na R1 e R2 utilizando degraus na pressão de 0,5 bar variando de 0,5 a 2 bar (a), comparativo entre a permeância a água e entre as médias do fluxo da solução de Acquapol C1 utilizadas na R1(b) e R2 (c), temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s ⁻¹	52
Figura 4.2. Fluxo da solução de Acquapol C1 através das membranas AC-20 utilizadas na R1 e R2 utilizando degraus na pressão de 1 bar variando de 1 a 5 bar (a), comparativo entre a permeância a água e entre as médias do fluxo da solução de Acquapol C1 utilizadas na R1(b) e R2 (c), temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s ⁻¹	52
Figura 4.3. Fluxo da solução de Acquapol C1 através das membranas PES-100 utilizadas na R1 e R2 utilizando degraus na pressão de 1 bar variando de 1 a 5 bar (a), comparativo entre a permeância a água e entre as médias do fluxo da solução de Acquapol C1 utilizadas na R1(b) e R2 (c), temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s ⁻¹	53
Figura 4.4. Fluxo da solução de Acquapol C1 através das membranas PES-20 utilizadas na R1 e R2 utilizando degraus na pressão de 1 bar variando de 1 a 5 bar (a), comparativo entre a permeância a água e entre as médias do fluxo da solução de Acquapol C1 utilizadas na R1(b) e R2 (c), temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s ⁻¹	53
Figura 4.5. Fluxo da solução de Acquapol C1 através das membranas PVDF-0,2 utilizadas na R1 e R2 utilizando degraus na pressão de 0,5 bar variando de 0,5 a 2 bar (a), comparativo entre a permeância a água e entre as médias do fluxo da solução de Acquapol C1 utilizadas na R1(b) e R2 (c), temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s ⁻¹	54
Figura 4.6. Fluxo da solução de Acquapol C1 através das membranas PVDF-100 utilizadas na R1 e R2 utilizando degraus na pressão de 1 bar variando de 1 a 5 bar (a), comparativo entre a permeância a água e entre as médias do fluxo da solução de	

Acquapol C1 utilizadas na R1(b) e R2 (c), temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s ⁻¹	54
Figura 4.7. Fluxo permeado em função do tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1 (550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana AC-0,2 com pressão de 0,5 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s ⁻¹	56
Figura 4.8. Fluxo permeado em função do tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1(550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana AC-20 com pressão de 2,0 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s ⁻¹	56
Figura 4.9. Fluxo permeado em função do tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1 (550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana PES-100 com pressão de 2,0 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s ⁻¹ ..	57
Figura 4.10. Fluxo permeado em função do tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1(550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana PES-20 com pressão de 2,0 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s ⁻¹ ..	57
Figura 4.11. Fluxo permeado em função do tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1 (550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana PVDF-0,2 com pressão de 0,5 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s ⁻¹ ..	57
Figura 4.12. Fluxo permeado em função do tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1 (550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana PVDF-100 com pressão de 2,0 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s ⁻¹ ..	58
Figura 4.13. Fotomicrografias da camada seletiva (topo) da membrana AC-0,2; (a) camada seletiva da membrana nova e (b) camada seletiva da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).	60
Figura 4.14. Fotomicrografias da camada seletiva da membrana AC-20; (a) camada seletiva da membrana nova e (b) camada seletiva da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).	61
Figura 4.15. Fotomicrografias da camada seletiva da membrana PES-100; (a) camada seletiva da membrana nova e (b) camada seletiva da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).	61
Figura 4.16. Fotomicrografias da camada seletiva da membrana PES-20; (a) camada seletiva da membrana nova e (b) camada seletiva da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).	61

Figura 4.17. Fotomicrografias da camada seletiva da membrana PVDF-0,2; (a) camada seletiva da membrana nova e (b) camada seletiva da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro). 62	62
Figura 4.18. Fotomicrografias da camada seletiva da membrana PVDF-100; (a) camada seletiva da membrana nova e (b) camada seletiva da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro). 62	62
Figura 4.19. Fotomicrografias da seção transversal da membrana AC-0,2, sendo (a) seção transversal da membrana nova e (b) seção transversal da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15kV, recobrimento de ouro).....	63
Figura 4.20. Fotomicrografias da seção transversal da membrana AC-20-AU; (a) seção transversal da membrana nova e (b) seção transversal da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15kV, recobrimento de ouro). .	63
Figura 4.21. Fotomicrografias da seção transversal da membrana PES-100; (a) seção transversal da membrana nova e (b) seção transversal da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro). 64	64
Figura 4.22. Fotomicrografias da seção transversal da membrana PES-20; (a) seção transversal da membrana nova e (b) seção transversal da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro). 64	64
Figura 4.23. Fotomicrografias da seção transversal da membrana PVDF-0,2; (a) seção transversal da membrana nova e (b) seção transversal da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro). 65	65
Figura 4.24. Fotomicrografias da seção transversal da membrana PVDF-100; (a) seção transversal da membrana nova e (b) seção transversal da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro). 65	65
Figura 4.25. Espectros de infravermelho para o coagulante Acquapol C1 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).....	66
Figura 4.26. Espectros de infravermelho para a membrana AC-0,2 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).	67
Figura 4.27. Espectros de infravermelho para a membrana AC-20 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).	67
Figura 4.28. Espectros de infravermelho para a membrana PES-100 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).....	68

Figura 4.29. Espectros de infravermelho para a membrana PES-20 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).	68
Figura 4.30. Espectros de infravermelho para a membrana PVDF-0,2 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).	69
Figura 4.31. Espectros de infravermelho para a membrana PVDF-100 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).	70
Figura 4.32. Ângulo de contato para a membrana AC-0,2 em função do tempo.	71
Figura 4.33. Ângulo de contato para a membrana AC-20 em função do tempo.	71
Figura 4.34. Ângulo de contato para a membrana PES-100 em função do tempo.	71
Figura 4.35. Ângulo de contato para a membrana PES-20 em função do tempo.	72
Figura 4.36. Ângulo de contato para a membrana PVDF-0,2 em função do tempo.	72
Figura 4.37. Ângulo de contato para a membrana PVDF-100 em função do tempo.	72
Figura 4.38. Gráfico comparativo dos percentuais de <i>fouling</i> obtidos para as membranas estudadas, em função do tamanho dos poros e do material.	74
Figura A.1. Compactação da membrana AC-0,2 com pressão de 2,5 bar.	86
Figura A.2. Compactação da membrana AC-20 com pressão de 5,5 bar.	86
Figura A.3. Compactação da membrana PES-100 com pressão de 5,5 bar.	87
Figura A.4. Compactação da membrana PES-20 com pressão de 5,5 bar.	87
Figura A.5. Compactação da membrana PVDF-0,2 com pressão de 2,5 bar.	87
Figura A.6. Compactação da membrana PVDF-100 com pressão de 5,5 bar.	88
Figura B.1. Compactação da membrana AC-0,2 com pressão de 2,5 bar.	90
Figura B.2. Compactação da membrana AC-20 com pressão de 5,5 bar.	90
Figura B.3. Compactação da membrana PES-100 com pressão de 5,5 bar.	91
Figura B.4. Compactação da membrana PES-20 com pressão de 5,5 bar.	91
Figura B.5. Compactação da membrana PVDF-0,2 com pressão de 2,5 bar.	91
Figura B.6. Compactação da membrana PVDF-100 com pressão de 5,5 bar.	92

Lista de Tabelas

Tabela 4.1. Percentuais de redução do fluxo permeado de água destilada na etapa de compactação e valores da permeância hidráulica para as diferentes membranas estudadas.....	51
Tabela 4.2. Valores da permeância hidráulica antes da filtração com a solução Acquapol C1 para as membranas estudadas.	55
Tabela 4.3. Percentuais de redução do fluxo permeado do Acquapol C1 para as diferentes membranas estudadas.	58
Tabela 4.4. Valores da permeância hidráulica depois da filtração com a solução Acquapol C1 das membranas estudadas.....	59
Tabela 4.5. Valores do ângulo de contato médio no tempo de 90 segundos para as membranas estudadas.	73
Tabela B.1. Percentuais de redução do fluxo permeado de água destilada na etapa de compactação para as diferentes membranas estudadas.	92

Lista de Quadros

Quadro 2.1. Características mais relevantes das membranas que utilizam a pressão como força motriz.....	21
Quadro 2.2. Classificação dos principais métodos utilizados para o controle da polarização por concentração e do <i>fouling</i> nos PSM.....	32
Quadro 3.1. Especificações das membranas comerciais utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.....	43

Lista de Símbolos

A	Área de permeação da membrana (m^2)
$A_{\text{escoamento}}$	Área de escoamento (m^2)
J	Fluxo permeado ($L.m^{-2}.h^{-1}$)
K	Permeância hidráulica ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)
K_a	Permeância hidráulica antes da filtração ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)
K_d	Permeância hidráulica depois da filtração ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)
L_P	Permeabilidade hidráulica ($L.m^{-1}.h^{-1}.bar^{-1}$)
$Q_{\text{escoamento}}$	Vazão de escoamento ($m^3.s^{-1}$)
t	Tempo (h)
$v_{\text{escoamento}}$	Velocidade de escoamento ($m^2.s^{-1}$)
V	Volume fixo de uma proveta (L)
e	Espessura da membrana (m)
ΔP	Pressão transmembrana (bar)
θ	Ângulo de contato ($^\circ$)
γ_L	Tensão superficial líquido-vapor
γ_S	Tensão interfacial sólido-vapor
γ_{SL}	Tensão interfacial sólido-líquido

Lista de Abreviaturas

ANA	Agência Nacional de Águas
ATR-FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com amostragem por refletância total atenuada
BRM	Biorreator com membranas
BSA	Albumina de soro bovino
CA	Acetato de celulose
CE	Éster de celulose
Da	Dalton
ETA	Estação de tratamento de água
LASEM	Laboratório de Processos de Separação com Membranas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração
MMC	Massa molar de corte
MOE	Matéria orgânica extracelular
OI	Osmose inversa
PA	Poliamida
PAN	Poliacrilonitrila
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEI	Poli(éter-imida)
PES	Polietersulfona
PP	Polipropileno
PSf	Polissulfona
PSM	Processos de separação com membranas
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PVP	Polivinilpirrolidona
UF	Ultrafiltração

UNICEF Fundo das Nações Unidas para a Infância

UV Ultravioleta

Capítulo 1

Introdução

Os diversos usos da água, como geração de energia, abastecimento público urbano e industrial, projetos de agricultura irrigada, entre outros, quando realizados de forma não planejada, podem gerar um efeito devastador sobre as fontes disponíveis de água, fazendo com que sua exploração se torne insustentável para as próximas gerações. O desenvolvimento de processos que utilizem recursos renováveis e com características menos poluentes é desejável do ponto de vista ambiental e garantiria o fornecimento futuro.

O problema de escassez de água em todo o mundo está sendo agravado devido à desigualdade social e à falta de uso e manejo sustentável dos recursos naturais. De acordo com dados da UNICEF (Fundo das Nações Unidas para a Infância), menos da metade da população mundial tem acesso à água potável. Sendo que a irrigação corresponde a 73 % do consumo de água, a indústria utiliza 21 % e apenas 6 % destina-se ao consumo doméstico. Outro dado bastante preocupante é que 43 % da população mundial não contam com serviços adequados de saneamento básico, levando ao óbito anualmente cerca de dez milhões de pessoas em decorrência de doenças transmitidas pela água (CETESB, 2014).

Em relação à tecnologia existente, qualquer tipo de água pode ser tratada e transformada em água potável, porém os custos, a dificuldade de manutenção e a confiabilidade na operação do processo podem tornar inviável a utilização de determinadas fontes de água. Desta maneira, é possível estabelecer uma relação intrínseca entre o meio ambiente e as tecnologias de tratamento disponíveis, definindo assim tecnologias específicas para que um tratamento eficiente seja realizado.

Os processos de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) associados com o tratamento da água estão recebendo maior atenção, uma vez que apresentam uma

eficiência superior na remoção de materiais particulados e coloidal (principais impurezas) e de microrganismos, que não são retidos pela filtração convencional. Contudo, um dos fatores limitantes ao uso mais extensivo destes processos é a formação de incrustações decorrente das características da alimentação associada às características da membrana e às condições de operação.

Além disso, no tratamento de água a etapa de coagulação/floculação envolve o uso de agentes químicos, sendo o sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_3]$ e o cloreto férrico ($FeCl_3$) os mais utilizados. Estudos recentes associam algumas doenças, como o mal de Alzheimer, ao residual de alumínio presente na água tratada. Uma alternativa que surge para contornar este problema é o uso de coagulantes naturais que apresentem características biodegradáveis e não tóxicas.

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar as interações entre uma solução que contém um coagulante derivado de tanino com diferentes membranas de MF e UF.

Os objetivos específicos desta dissertação de mestrado são:

- avaliar o efeito de uma solução derivada de tanino, com concentração pré-determinada, sobre as características de um conjunto de membranas de mesmo material com diferentes massas molares de corte (MMC) e outro conjunto de membranas de mesma MMC ou tamanho de poro nominal de diferentes materiais;
- caracterizar as membranas (novas e após os experimentos com soluções de tanino) em relação à permeabilidade, hidrofobicidade, morfologia, estrutura química, tendência a formar incrustações (% *fouling*);
- avaliar a influência da hidrofobicidade do material polimérico na formação de incrustações e na modificação das características das membranas.

A filtração por membranas é um processo promissor para o tratamento de água, uma vez que os avanços na tecnologia levaram ao desenvolvimento de membranas com melhor desempenho e menor custo. No entanto, a formação de incrustações representa um obstáculo para a utilização de membranas, sendo necessário o desenvolvimento de mais pesquisas relacionadas a este fenômeno.

No Capítulo 2 está apresentada uma revisão da literatura abrangendo a importância dos tratamentos de água, bem como informações referentes ao uso de coagulantes naturais nesse processo. Os fundamentos teóricos e alguns trabalhos sobre os processos de separação com membranas relevantes para este trabalho, mais especificamente sobre a MF e a UF, também estão contidos neste capítulo. No Capítulo 3 estão expostos o sistema de filtração, a metodologia experimental, as análises e os reagentes utilizados no desenvolvimento experimental do trabalho. No Capítulo 4 estão apresentados os resultados obtidos na parte experimental: definição da pressão de operação, filtração com a solução Acquapol C1 e a avaliação do percentual de *fouling*. E, finalmente, no Capítulo 5 são mostradas as conclusões de acordo com os resultados obtidos na parte experimental, além de algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

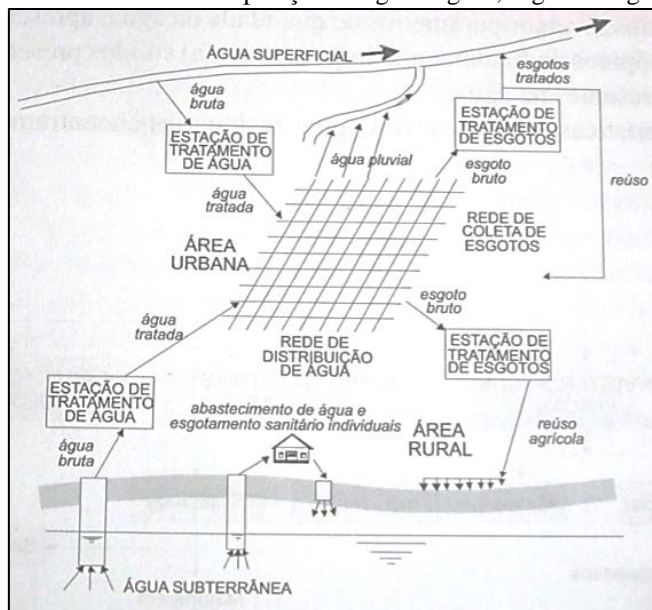
Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre a água, suas impurezas e os processos de tratamento, bem como informações referentes aos coagulantes utilizados neste processo. Informações sobre o coagulante orgânico natural utilizado são apresentadas. Estão evidenciados fundamentos teóricos e relacionados alguns trabalhos da literatura sobre os processos de separação com membranas; incluindo maiores detalhes sobre a MF e a UF e como estes se encontram inseridos nos processos de tratamento de águas.

2.1 Rotas do uso da água

Assim como acontece o ciclo da água no globo terrestre, também ocorrem os ciclos internos, conforme a Figura 2.1.

Figura 2.1. Rotas do uso e disposição da água: Águas, esgotos e água pluvial.



Fonte: Adaptado de SPERLING (2005).

Durante estes ciclos a água se mantém em seu estado líquido, no entanto, tem as suas características alteradas em decorrência da sua utilização, conforme a Figura. O gerenciamento destas rotas da água, no que diz respeito ao planejamento, projeto, execução e controle de obras, realizadas para a manutenção da qualidade da água desejada em função do seu uso, é fundamental para a sua preservação (SPERLING, 2005).

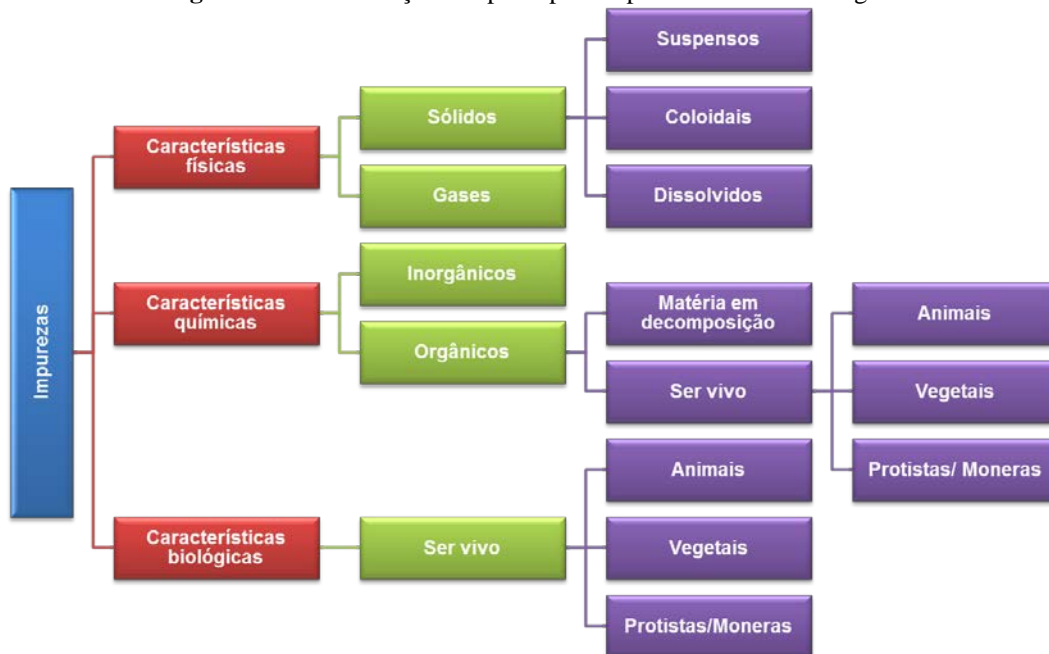
2.2 Principais impurezas encontradas na água

Os compostos que estão presentes na água e que influenciam no seu grau de pureza podem ser classificados em função das suas características físicas, químicas e biológicas conforme a Figura 2.2 (SPERLING, 2005).

Na Figura 2.3 está mostrada a classificação e a distribuição das partículas sólidas comumente encontradas em águas contaminadas de acordo com o seu tamanho. De modo geral, as características físicas da água são mais fáceis de serem determinadas, sendo as principais: cor, turbidez, sabor e odor, temperatura e condutividade elétrica. A turbidez se deve pela presença das partículas em suspensão e coloidais, que podem apresentar uma grande faixa de tamanhos (DI BERNARDO; DANTAS, 2005, SPERLING, 2005).

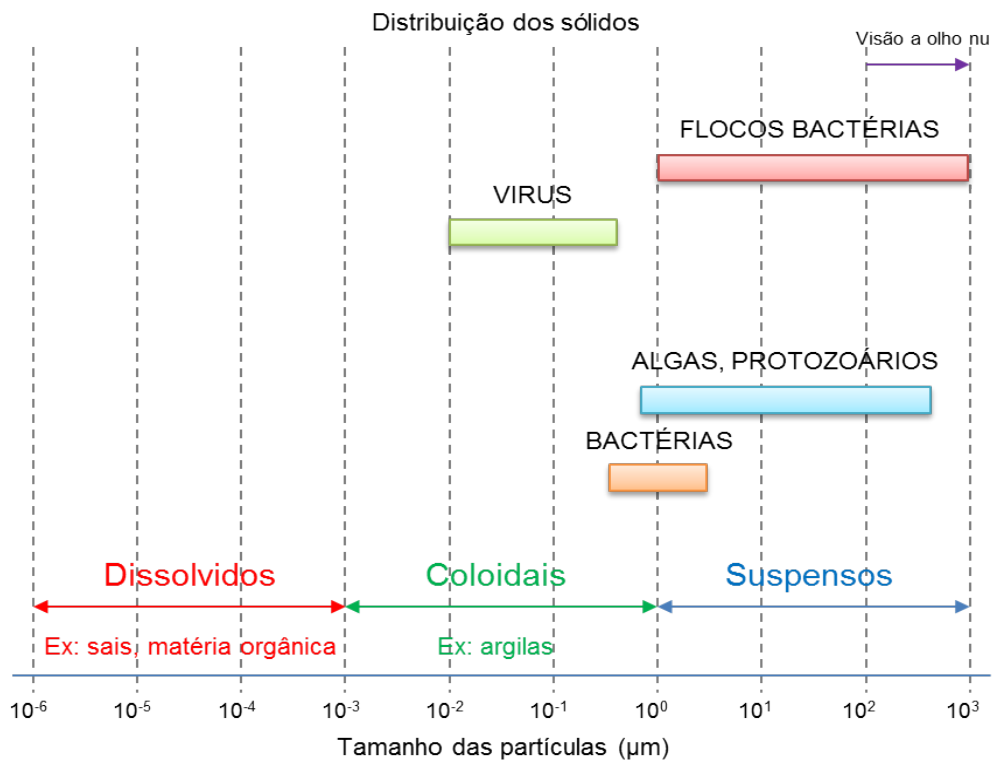
As características químicas são de extrema importância, já que a presença de certos elementos ou mesmo compostos químicos pode tornar inviável a utilização de alguns tratamentos ou mesmo exigir tratamentos mais específicos. Alguns dos parâmetros analisados são: pH, alcalinidade e acidez, dureza, cloretos e sulfatos, ferro e manganês, nitratos e nitritos, oxigênio dissolvido e compostos orgânicos. As características químicas são mais difíceis de serem determinadas, pois alguns compostos mesmo em quantidades muito pequenas são prejudiciais e a sua determinação depende do desenvolvimento de técnicas analíticas específicas, capazes de detectar concentrações muito baixas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Figura 2.2. Classificação das principais impurezas contidas na água.



Fonte: Adaptado de SPERLING (2005).

Figura 2.3. Classificação e distribuição dos sólidos em função do tamanho.



Fonte: Adaptado de SPERLING (2005).

Já as características biológicas são medidas via exames bacteriológicos e hidrológicos, sendo que os exames hidrológicos visam identificar, além de quantificar

quais espécies de organismos estão presentes na água. Estes organismos são microscópicos e denominados de plâncton, e são subdivididos em grupos, dentre os quais os principais são: as algas, protozoários, rotíferos, crustáceos, vermes e larvas de insetos (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Outra classe de substâncias que também vem sendo muito estudada são os poluentes ou contaminantes emergentes. Eles são definidos como substâncias potencialmente tóxicas, que têm seus efeitos ou mesmo a sua presença no ambiente pouco conhecida. Os mais citados são os pesticidas, os compostos poli-halogenados, os fármacos, os produtos químicos industriais e os cosméticos entre outros produtos de uso pessoal. As fontes deste tipo de contaminante são muito diversificadas, por exemplo: emissões e rejeitos industriais, rejeitos urbanos, estações de tratamento de efluentes e o desmonte de material contaminado. No entanto, as fontes provenientes das estações de tratamento e do despejo de esgoto *in natura* nos corpos receptores são as mais importantes, já que existe uma entrada contínua no ambiente aquático. Para a remoção destes compostos da água devem ser desenvolvidos tratamentos específicos. Os tratamentos que apresentam maior potencial de aplicação e já vêm sendo utilizados são: ozonização, radiação ultravioleta (UV), processos de separação com membranas (PSM) e sorção por carvão ativado. No entanto, no Brasil não existe legislação vigente para valores limites de lançamento e monitoramento destes contaminantes (MOREIRA; GONÇALVES; BERETTA, 2013).

2.3 Processo de tratamento de água

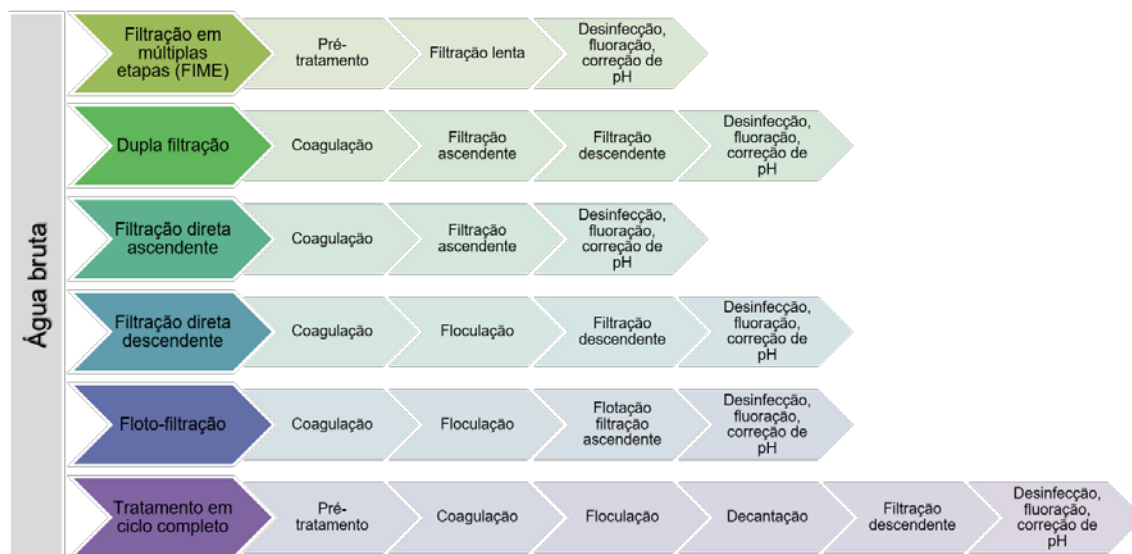
O Brasil abriga 12 % da água doce disponível mundialmente e se for contabilizada a água que flui dos países vizinhos este número aumenta para 18 %. Em comparação ao restante do mundo o Brasil é uma potência em termos de disponibilidade de água, pois não sustenta nem 3 % da população mundial. Mas ainda assim, vem enfrentando uma crise energética, com o racionamento instaurado em diversas regiões. Em muitos casos a falta de água ocorre devido ao mau uso desse importante recurso natural, no entanto também é preciso observar as diferenças de disponibilidade hídrica nas diversas regiões do País (CORONATO; IMERCIO; GERMANO, 2014).

O resultado de uma pesquisa feita em 2013 pela Agência Nacional de Águas (ANA) encontrou água de qualidade denominada “ruim” ou “péssima” em 44 % dos pontos de coleta em cidades no País. Este tipo de água estava contaminada, principalmente, com esgoto doméstico, já que quatro em cada dez moradores das cidades brasileiras não contam com saneamento básico. E no interior esta situação é ainda pior onde mais da metade dos brasileiros não tem saneamento, e tratar a água para torná-la adequada ao consumo humano fica caro e demorado, quando não muitas vezes inviável. Desta forma, o desenvolvimento de novas técnicas de tratamento e manejo é indispensável para a redução destes índices (CORONATO; IMERCIO; GERMANO, 2014).

A água distribuída na rede pública e utilizada para consumo pela população deve atender alguns parâmetros de controle e de vigilância da qualidade da água e seu padrão de potabilidade estão descritos na Portaria do Ministério da Saúde número 2914 de 12/12/2011. Após o consumo da água, seja ele doméstico ou industrial também é necessário o atendimento de alguns padrões para o seu lançamento. No estado do Rio Grande do Sul estes padrões estão descritos nas Resoluções CONSEMA 128/2006 (dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais) e CONSEMA 129/2006 (dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais).

2.3.1 Tratamento de águas e efluentes

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005) as tecnologias para tratamento de água potável podem ser divididas em dois grandes grupos. Os tratamentos com coagulação química e os processos sem coagulação química, e dependendo da qualidade da água bruta podem ter como etapa inicial um pré-tratamento conforme a Figura 2.4.

Figura 2.4. Principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano.

Adaptado de DI BERNARDO; DANTAS (2005).

O tratamento em ciclo completo é muitas vezes chamado de tratamento convencional de água. É assim denominado por ser utilizado na maioria das estações de tratamento de água (ETA). Neste tipo de tratamento a água bruta entra no processo e passa pela primeira etapa chamada coagulação ou mistura rápida onde ocorre a adição de coagulantes. Os mais utilizados são o sulfato de alumínio ou sulfato ferroso, e através da mistura rápida ocorre a coagulação, formando compostos químicos. A próxima etapa é a floculação ou mistura lenta, onde vai ocorrer a agregação das partículas desestabilizadas no processo anterior e pela ação dos produtos químicos resultará na formação de flocos, com tamanho e peso adequados para sua remoção na fase seguinte do tratamento. Na sequência ocorre a decantação, onde os flocos iniciam o processo de sedimentação, depositando-se no fundo do tanque e provocando a clarificação da água. A partir desta etapa ocorre a filtração, pois algumas partículas permanecem em suspensão mesmo após a decantação e são removidas neste processo. A desinfecção ocorre para que as bactérias sejam totalmente eliminadas, nesta etapa adiciona-se cloro. A fluoreação ocorre através da adição de compostos de flúor na água em tratamento, como medida de saúde pública, visando à diminuição da incidência de cáries dentárias. Neste caso os produtos químicos mais utilizados são o fluorsilicato de sódio e o ácido fluossilícico (RIPPEL et al., 2014).

Já os tratamentos de efluentes são classificados em quatro níveis: preliminar, primário, secundário e terciário ou pós-tratamento. O tratamento preliminar visa a

remoção dos sólidos grosseiros. Enquanto o tratamento primário tem como objetivo a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis, materiais flutuantes (óleos e graxas) e parte da matéria orgânica em suspensão. Em ambos os tratamentos predominam os mecanismos físicos para a remoção dos poluentes. Já no tratamento secundário o objetivo é a remoção de matéria orgânica e alguns nutrientes, neste caso predominam os mecanismos biológicos. O tratamento terciário tem como objetivo a remoção de poluentes específicos ou a remoção de poluentes não removidos suficientemente no tratamento secundário, nesta etapa são utilizados mecanismos químicos. A complexidade do tratamento e efluentes está diretamente ligada a caracterização do efluente e a legislação específica que deve ser atendida (SPERLING, 2005).

2.3.2 Tratamento com membranas

Os processos de tratamento de água e de esgoto utilizando membranas são considerados uma inovação tecnológica. No início dos anos 90 ocorreu um grande avanço na tecnologia com membranas em saneamento básico, quando foram lançadas as membranas para separação de partículas e mesmo solutos dissolvidos que a filtração convencional não conseguia reter. O aumento de escala dos sistemas com membranas, juntamente com o seu contínuo aprimoramento, viabilizou a construção de sistemas maiores. Assim, nos países desenvolvidos, os sistemas com membranas estão sendo projetados para tratamento de água em grandes escalas ($7,0 \text{ m}^3/\text{s}$) (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

Entre os fatores que propiciam o uso das tecnologias com membranas para saneamento podem ser citados:

- a redução expressiva do custo de operação e construção, que vem tornando a tecnologia com membranas mais competitiva, quando comparada aos tratamentos convencionais;
- a legislação para os limites de patógenos e para contaminantes químicos na água para consumo humano, que vem progressivamente sendo reduzida pelos órgãos responsáveis, sendo que neste ponto a tecnologia convencional é mais limitada, tornando viável a conversão para a tecnologia com membranas;

- a existência de plantas compactas e automáticas, com capacidade em aumento da produção em mais de 50 % em curtos períodos de tempo, sem influenciar na qualidade da água produzida ou mesmo na integridade da planta;
- a utilização de água de reúso com qualidades variadas em grandes centros urbanos, que não requerem água com qualidade para consumo humano.

No caso da água de reúso, a utilização da tecnologia com membranas contribui para viabilizar os sistemas compactos de tratamento de esgoto, para produzir água de reúso com grande qualidade por um preço competitivo, quando comparado ao processo de produção a partir de sistemas convencionais.

Mierzwa et al. (2008) realizaram um estudo comparando os sistemas de tratamento de água por UF, convencional e convencional associado com carvão ativado, com base nos custos diretos de implantação e operação. A avaliação de custos foi feita pelo método de cálculo do período de retorno de investimento (30 anos). Como resultado obtiveram valores de R\$ 0,20/m³ para o sistema convencional e R\$ 0,40/m³ para os sistemas de UF e convencional com carvão ativado, mostrando o potencial dos PSM no tratamento de água para abastecimento público.

Os PSM podem simplificar os processos de tratamento de água convencionais ou mesmo substituir algumas de suas etapas. Nos PSM os pré-tratamentos também são muito utilizados como etapas intermediárias do tratamento, pois reduzem a quantidade de sólidos em suspensão da água de alimentação reduzindo a turbidez da mesma.

2.3.3 Coagulação/floculação

Para reduzir a tendência ao *fouling* das membranas é extremamente importante ter uma alimentação com baixa concentração de sólidos em suspensão, desta forma utilizam-se alguns tipos de pré-tratamentos, dentre os mais utilizados estão o processo de coagulação e floculação, pois apresentam baixo custo. Os coagulantes e floculantes são produtos químicos utilizados para desestabilizar e agregar as partículas que estão em suspensão, e possibilitar a sua remoção através do processo de decantação e posterior filtração das partículas que não sedimentaram (CHESTERS et al., 2009).

No entanto, a adição destes produtos químicos deve ser muito bem estudada e definida, pois é possível que ocorra alguma alteração no sistema que está sendo tratado, já que ocorre a adição de um material estranho sobre o sistema sólido-líquido e isto pode não surtir o efeito desejado sobre o sistema, isto é, o processo de floculação pode não ocorrer de forma adequada e o sulfato de alumínio, por exemplo, permanece na água e é distribuído para a população. Embora no passado os termos coagulação e floculação já tenham sido definidos como sinônimos atualmente eles podem ser definidos como apresentado a seguir (RUSHTON; WARD; HOLDICH, 1996).

- Coagulação: é o processo onde ocorrem fenômenos induzidos pela redução do potencial zeta de uma partícula suspensa alterando a natureza e as concentrações dos íons presentes.
- Floculação: é o processo onde são introduzidos polímeros de cadeia longa ou polieletrólitos específicos para que as partículas se agreguem e formem pontes entre elas, embora em qualquer processo de pré-tratamento efetivo, ambos os efeitos podem ser induzidos pelo mesmo agente.

Os termos coagulação e floculação também são utilizados na indústria de tratamento de água, sendo o termo coagulação usado para descrever a adição de reagentes para que ocorra uma desestabilização do material em suspensão, formando coágulos, e o termo floculação usado para descrever a subsequente agitação lenta onde ocorre o crescimento dos flocos (RUSHTON; WARD; HOLDICH, 1996).

2.3.3.1 Mecanismos da coagulação

As partículas coloidais, as substâncias húmicas e os microrganismos em geral, que estão presentes na água, apresentam carga negativa, o que impede a sua aproximação. Desta forma, para alterar a força iônica do meio ocorre a adição de sais ou de polímeros específicos caracterizando então o fenômeno de coagulação (RUSHTON; WARD; HOLDICH, 1996).

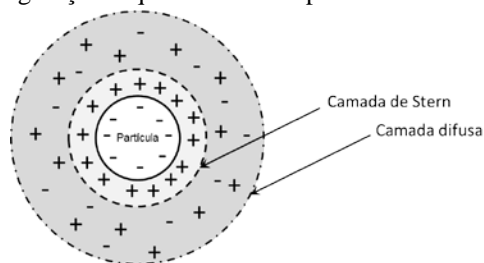
O processo de coagulação é o resultado individual ou combinado da ação de quatro mecanismos distintos: compressão da dupla camada elétrica, adsorção e

neutralização, varredura e adsorção e formação de pontes (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; LEME, 1990).

(a) Compressão da dupla camada elétrica

Desde o final do século XIX sabe-se que os sistemas coloidais podem ser desestabilizados através da adição de íons de carga contrária. Quando se acrescenta um eletrólito em um sistema coloidal ocorre um aumento na densidade de carga na camada difusa da partícula coloidal, sendo que este efeito causa o decréscimo da sua esfera por influência das partículas, para manter-se eletricamente neutra, ocorrendo assim à coagulação por compressão da camada difusa. Na Figura 2.5 está representada uma partícula coloidal, a sua distribuição de cargas superficial e a dupla camada elétrica, formada por uma camada compacta também conhecida por camada de Stern e a camada difusa também conhecida por camada de Gouy-Chapman (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; LEME, 1990).

Figura 2.5. Configuração esquemática da dupla camada elétrica de um coloide.



Fonte: Adaptado de DI BERNARDO, DANTAS (2005).

(b) Adsorção e neutralização

Em um processo de dispersão coloidal ocorrem interações entre coagulante-coloide, coagulante-solvente e coloide-solvente. No entanto, algumas espécies químicas são capazes de serem adsorvidas pela superfície das partículas coloidais e como estas espécies químicas possuem uma carga elétrica contrária à do coloide ocorre uma desestabilização que é causada com dosagens de coagulante bem inferiores às utilizadas no mecanismo da dupla camada (LEME, 1990; PAVANELLI, 2001).

As principais diferenças deste mecanismo quando comparado ao anterior são: a desestabilização das partículas coloidais ocorre com dosagens bastante baixas de

coagulantes; a carga dos íons (valência) provenientes dos eletrólitos tem influência sobre a capacidade de neutralizar os coloides; é possível ocorrer à reversão da carga superficial dos coloides quando acontece a superdosagem do coagulante (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; LEME, 1990; PIVELI, 2014).

O uso deste mecanismo é indicado quando a próxima etapa a ser realizada será via uma tecnologia de filtração direta, já que neste caso não é necessário que sejam produzidos flocos para sedimentação ou flotação, mas sim partículas desestabilizadas que serão retidas pelo meio granular.

(c) Varredura

O mecanismo de varredura ocorre quando uma determinada quantidade de coagulante, em um determinado pH e concentração específica de alguns íons presentes na água formam precipitados de hidróxidos metálicos ou de outros íons, de acordo com o coagulante utilizado. Na maioria das vezes, os flocos que se formam são maiores do que os formados pelo mecanismo de adsorção e neutralização, desta forma a velocidade de sedimentação será maior. Este tipo de mecanismo é muito utilizado no tratamento de água quando a próxima etapa do processo é a filtração rápida (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

(d) Adsorção e formação de pontes

No mecanismo de adsorção com formação de pontes ocorre a inclusão no sistema de polímeros com grandes cadeias moleculares (polieletrólitos, polímeros naturais ou sintéticos) que vão servir de pontes entre a superfície na qual estão aderidos e as outras partículas, e, desta forma, promovem a desestabilização dos coloides da suspensão (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Neste mecanismo um grupo com carga que esteja presente ao longo da cadeia do polímero pode aderir ou adsorver um coloide, enquanto que o restante da molécula vai se estender pela solução podendo adsorver outros coloides em outros pontos, removendo os dois conjuntamente (PIVELI, 2014).

Os polieletrólitos utilizados possuem, além de uma cadeia longa, agrupamentos de cargas elétricas distribuídos de forma assimétrica ao longo da molécula. Desta forma, o saldo de carga pode ser positivo caracterizando os polieletrólitos catiônicos, negativo caracterizando os polieletrólitos aniônicos, ou nulo caracterizando os polieletrólitos não iônicos. Independente do saldo de carga os coloides são removidos em pontos específicos de suas moléculas e a estrutura sedimenta como um todo devido ao longo comprimento da cadeia do polímero (PIVELI, 2014).

2.3.3.2 Mecanismos da floculação

Após a desestabilização das partículas coloidais, a etapa seguinte é a formação de conjuntos maiores e mais adensados (aglomerados) chamados de flocos. Nesta etapa é preciso introduzir energia mecânica no meio, sob forma de agitação. O objetivo é criar gradientes de velocidade que causem uma turbulência capaz de provocar choques e colisões, entre as partículas coaguladas e as demais existentes em suspensão e no estado coloidal na água, para formação dos flocos (LEME, 1990; PIVELI, 2014).

Este processo deve ser extremamente controlado, pois agitação insuficiente provocará a formação de flocos com características inadequadas de sedimentação, enquanto que grande agitação pode provocar a ruptura dos flocos formados; uma agitação adequada provocará a formação de flocos grandes e densos que contêm ramificações capazes de promover o entrelaçamento entre os flocos e formar estruturas maiores e mais densas. Em estações de tratamento de água a etapa de floculação é chamada de mistura lenta (LEME, 1990; PIVELI, 2014).

Alguns produtos poliméricos (polieletrólitos) são muito utilizados como auxiliares da floculação para: aumentar a velocidade de sedimentação dos flocos formados, reduzir a ação das forças de cisalhamento nos flocos durante agitação, diminuir a dosagem de coagulante, melhorar a qualidade da água filtrada e decantada, reduzir o volume de lodo no decantador, entre outros benefícios (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

2.4 Coagulantes

Os coagulantes são produtos químicos utilizados para aumentar o tamanho das partículas que estão em suspensão e possibilitar a sua remoção através de processo de filtração. Já existem diversas pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos agentes coagulantes. No entanto, a escolha do tipo de coagulante, o tempo de coagulação e a concentração a ser utilizada ainda devem ser pré-determinados através da utilização de testes de jarro (CASSINI, 2008).

Os coagulantes podem ser classificados como inorgânicos ou orgânicos, sendo que os orgânicos se subdividem em sintéticos ou naturais.

2.4.1 Coagulantes inorgânicos

Entre os diversos coagulantes de origem química, os mais utilizados para o tratamento de água e esgoto são os sais de alumínio e ferro, principalmente devido ao seu baixo custo (VAZ, 2009).

O sulfato de alumínio é o coagulante mais utilizado para o tratamento de água e esgoto; além do seu baixo custo, ele possui uma ótima eficiência no tratamento. É bastante eficiente quando utilizado numa faixa de pH de 5,0 até 8,0. No entanto, o seu uso tem sido muito questionado devido ao alumínio residual presente na água tratada e da grande quantidade de lodo que é gerado (KONRADT-MORAES, 2009; SILVA, 1999).

Diversos estudos divulgam que, dependendo da dosagem, o sulfato de alumínio é tóxico e pode provocar doenças de demência e coordenação motora, devido à deficiência dos rins em filtrar os metais do sangue que é levado ao cérebro, como o mal de Alzheimer, mal de Parkinson e Síndrome de *Down* (SILVA, 1999).

Existem também outros coagulantes como os sais de ferro (cloreto férrico e sulfato férrico) que podem ser utilizados em uma ampla faixa de pH devido à baixa solubilidade dos hidróxidos férricos formados durante o processo de coagulação, já que suas reações são de neutralização de cargas. O lodo formado quando se utiliza este tipo de coagulante é mais compacto, principalmente quando se trabalha com baixas temperaturas (PAVANELLI, 2001).

2.4.2 Coagulantes orgânicos

A partir da necessidade da redução dos danos ambientais e à saúde, nos últimos anos diversos trabalhos foram realizados com a intenção de desenvolver e utilizar coagulantes orgânicos em substituição aos coagulantes químicos para o tratamento de água (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2010; BELTRÁN-HEREDIA et al., 2009; KONRADT-MORAES, 2009).

Os coagulantes orgânicos podem ser sintéticos ou naturais, os que mais se destacam nesta última classe são: a *Moringa oleifera*, a quitosana e os taninos.

A *Moringa oleifera* é uma planta de origem tropical que pertence à família Moringaceae e apesar de ser nativa da Índia já pode ser encontrada em diversos países da Ásia, África e América Latina. Ao ser comparada com os coagulantes químicos apresenta diversas vantagens, entre elas: não requer ajustes de pH e alcalinidade, não causa problemas de corrosão, apresenta um baixo custo, não altera o pH da água e produz baixo volume de lodo (VAZ, 2009).

A quitosana é um produto natural derivado da quitina, é encontrado no esqueleto de animais marinhos como caranguejos, camarões e lagostas, sob a forma de um polissacarídeo. Apresenta diversas vantagens quando comparada aos coagulantes químicos, como: biodegradabilidade, baixa toxicidade, baixa produção de lodo residual e um número elevado de cargas residuais que favorecem a eficiência do processo de coagulação (KONRADT-MORAES, 2009; MONTEIRO et al., 2009).

A seguir será apresentada uma revisão mais detalhada sobre o tanino, que é a base do agente coagulante utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

2.4.2.1 Taninos

A palavra tanino é um termo muito antigo, introduzido inicialmente por Seguin no ano de 1796, com o objetivo de descrever os constituintes químicos dos tecidos vegetais que são responsáveis em transformar a pele de animal fresca em couro (JORGE et al., 2001).

Os taninos caracterizam-se por serem compostos oligoméricos com múltiplas unidades estruturais com grupos fenólicos livres. Apresentam massa molar de 500 a valores superiores a 20.000 Dalton (Da), são solúveis em água, com exceção de algumas estruturas de alta massa molar e possuem capacidade para se ligarem às proteínas e formarem complexos tanino-proteína insolúveis ou solúveis, dependendo do tipo de tanino, do tipo de proteína e das características da solução (BELGACEM; GANDINI, 2008; SILVA, 1999).

Os taninos podem ser encontrados na casca de árvores, tanto de grande como de pequeno porte, como por exemplo, na acácia negra ou mimosa (*Acacia mearnsii* de Wild), mostrada na Figura 2.6, sendo que esta espécie de árvore teve seu cultivo iniciado no Rio Grande do Sul em 1918. Os plantios comerciais aconteceram a partir de 1930 e uma das primeiras empresas de extração industrial do tanino iniciou suas atividades em 1941 (SILVA, 1999; SOUZA, 2012).

Dois grandes grupos constituem a madeira: o grupo que forma a estrutura celular e o grupo dos materiais extraíveis, sendo que neste último grupo diversas substâncias podem ser extraídas, tais como: açúcares simples, ácidos graxos e inorgânicos e os polifenóis. Os polifenóis são divididos em taninos, ligninas e polifenóis simples (SILVA, 1999).

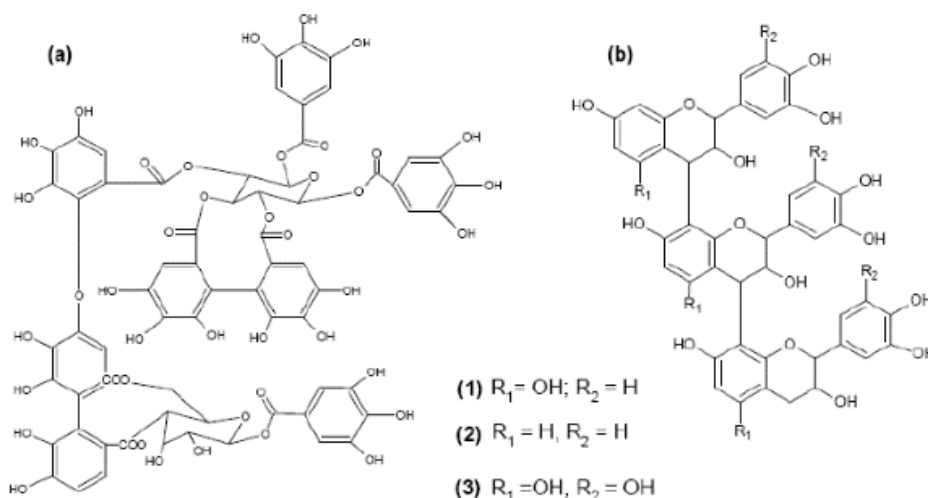
Os taninos podem ser divididos em dois grandes grupos: os taninos hidrolisáveis e os taninos condensados. A Figura 2.7 mostra a estrutura química destes dois grupos. Os taninos hidrolisáveis apresentam como unidade básica o ácido gálico que pode estar ligado a estruturas glicosídicas, já os taninos condensados baseiam-se em unidades monoméricas do tipo flavan-3-ol como é o caso do tanino encontrado na espécie da *Acacia mearnsii* de Wild (MANGRICH et al., 2013).

Figura 2.6. Fotografia da árvore Acácia negra (*Acacia mearnsii* de Wild).



Fonte: Adaptado de KONRADT-MORAES (2009).

Quando utilizado como coagulante, o tanino atua nas partículas coloidais, primeiramente neutralizando as cargas e, em seguida, formando pontes entre estas partículas, sendo este o processo que formará os flocos que posteriormente irão sedimentar. A sua utilização não altera o pH da água tratada, já que não consome a alcalinidade do meio, além de ser efetivo em uma faixa de pH entre 4,5 a 8,0. Ele pode ser aplicado diretamente sobre o meio, como uma solução diluída, ou ainda combinado com outros agentes como o sulfato de alumínio e o cloreto férrico. Coagulantes à base de tanino já vêm sendo utilizados para tratamento de efluentes de diversos ramos da indústria, como metalúrgicas, curtumes, indústrias alimentícias e químicas em tratamento primário e secundário, efluentes petroquímicos, entre outros e, pode ser utilizado tanto em estações convencionais quanto em estações compactas (SILVA, 1999).

Figura 2.7. a) Estrutura química do tanino hidrolisável, b) Estrutura química do tanino condensado.

Fonte: MANGRICH et al. (2013).

Jong et al. (1999) realizaram um estudo utilizando taninos condensados, extraídos da casca de *Acacia mearnsii* como coagulante para tratamento de águas de abastecimento. Eles avaliaram o aspecto toxicológico de águas de abastecimento tratadas com diferentes concentrações do coagulante (10 ppm, 60 ppm e 110 ppm). No ensaio biológico foram utilizados 24 ratos albinos, machos, Wistar, divididos em 4 grupos. Um grupo recebeu água tratada pelo método convencional e os demais com as concentrações propostas, sendo que os experimentos tiveram duração de 90 dias. As análises realizadas, neste trabalho, mostraram que a qualidade microbiológica da água estava dentro dos padrões, e as respostas obtidas nos experimentos indicaram que os níveis de taninos utilizados, até 110 ppm, não apresentaram nenhuma alteração toxicológica visível.

A utilização de biopolímeros provenientes de vegetais no processo de coagulação apresenta diversas vantagens quando comparada com os coagulantes químicos, entre as quais se destacam: a alcalinidade da água não é consumida durante o processo de tratamento; o lodo gerado após tratamento apresenta menor volume e se encontra livre de metais pesados quando comparado com o lodo gerado com uso de sais metálicos; e estes biopolímeros podem ser originários de plantas locais com fácil processamento e baixos custos operacionais quando comparados com reagentes químicos muitas vezes importados (SILVA, SOUZA, MAGALHÃES, 2003).

2.5 Processos de separação por membranas

Os PSM têm como objetivo separar, purificar ou concentrar soluções. As membranas podem ser definidas como uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases devido à existência de um gradiente de potencial químico ou elétrico (MULDER, 1996; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

No Quadro 2.1 estão descritos os diferentes tipos de PSM que utilizam a diferença de pressão através da membrana como força motriz e as suas características mais relevantes.

Quadro 2.1. Características mais relevantes das membranas que utilizam a pressão como força motriz.

PROCESSO	FAIXA DE PRESSÃO (bar)	MATERIAL RETIDO	APLICAÇÕES
Microfiltração - MF	0,1 – 2,0	Material em suspensão, bactérias Massa molar >500.000	<ul style="list-style-type: none"> • Clarificação de vinhos e Cervejas • Concentração de células
Ultrafiltração - UF	1,0 – 5,0	Colóides, macromoléculas Massa molar >2.000	<ul style="list-style-type: none"> • Fracionamento e concentração de proteínas • Recuperação de pigmentos • Recuperação de óleos
Nanofiltração - NF	5,0 – 20	Moléculas com 300 < Massa molar < 2.000	<ul style="list-style-type: none"> • Purificação na indústria farmacêutica
Osmose inversa - OI	10 – 100	Todo material solúvel ou em suspensão	<ul style="list-style-type: none"> • Desmineralização de águas • Concentração de sucos

Fonte: Adaptado de material de aula.

Quanto à morfologia as membranas podem ser densas, quando não apresentam poros ou seus poros são menores de 2 nm e, porosas quando apresentam poros maiores que 2 nm. Quanto a sua estrutura podem ser simétricas (isotrópicas), quando apresentam a mesma morfologia ao longo da espessura, e assimétricas (anisotrópicas), quando a morfologia se modifica ao longo da espessura tornando a membrana mais aberta (CHERYAN, 1998).

A utilização dos PSM apresentam diversas vantagens frente aos processos convencionais, entre elas estão: a economia de energia já que o processo ocorre na maioria das vezes sem mudança de fases, a alta seletividade, a separação de compostos termolábeis mantendo as características preliminares, a simplicidade de operação, são modulares e possuem facilidade de escalonamento quando é preciso aumentar a escala de operação.

2.5.1 Principais materiais utilizados para fabricação de membranas

A princípio as membranas podem ser fabricadas utilizando diferentes técnicas e uma grande gama de materiais, que são classificados em orgânicos (biológicos e poliméricos) e inorgânicos. Os materiais mais utilizados para a fabricação de membranas empregadas no tratamento de água para consumo humano são os poliméricos, devido ao alto custo dos materiais inorgânicos cerâmicos, utilizados quando se trabalha com soluções muito agressivas, altas temperaturas ou de alto valor agregado (MULDER, 1996; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

Os polímeros orgânicos mais utilizados comercialmente para a fabricação de membranas são o acetato de celulose (CA), a polissulfona (PSf), a polietersulfona (PES), a polivinilpirrolidona (PVP), o polipropileno (PP), a poliacrilonitrila (PAN), a poliamida (PA) e o fluoreto de polivinilideno (PVDF), e podem ser classificados desde relativamente hidrofílicos a muito hidrofóbicos (CHERYAN, 1998; KHULBE; FENG; MATSURA, 2008; TSUTIYA, 2001).

O CA é um dos materiais pioneiros na fabricação de membranas. Entre as vantagens da sua utilização ou de seus derivados estão o seu caráter hidrofílico, que ajuda a minimizar o *fouling*, a facilidade de manufatura, os baixos custos e a possibilidade de utilização para a fabricação de todas as faixas de tamanho de poros desde membranas porosas até densas, com fluxos razoavelmente altos, sendo esta uma combinação raramente obtida para outros materiais de membranas (CHERYAN, 1998; KHULBE; FENG; MATSURA, 2008; TSUTIYA, 2001).

A PSf e a PES são amplamente utilizadas para fabricação de membranas de MF e UF, especialmente a PES, principalmente devido a sua versatilidade, podendo ser utilizada em uma ampla faixa de temperatura, uma ampla escala de pH, apresenta boa resistência ao cloro, facilidade de fabricação de diferentes configurações de módulos e boa resistência química. Entre as desvantagens estão a baixa resistência mecânica, a suscetibilidade ao ataque de microrganismos e a hidrofobicidade, que faz com que esta interaja com uma grande variedade de solutos, se comparada com polímeros hidrofílicos como o CA (CHERYAN, 1998; KHULBE; FENG; MATSURA, 2008; TSUTIYA, 2001).

O PVDF é um material que pode ser autoclavado e apresenta boa resistência química a solventes comuns. É um material hidrofóbico, porém alguns fabricantes modificam a sua superfície para torná-lo mais hidrofílico. É um material bastante utilizado para fabricação de membranas de MF e UF, além de ser mais resistente ao cloro do que a família da PSf (CHERYAN, 1998; KHULBE; FENG; MATSURA, 2008; TSUTIYA, 2001).

Crozes, Anselme e Mallevalle (1993) analisaram o efeito da adsorção de matéria orgânica em membranas de UF, responsável pelo bloqueio dos poros e incrustações. As membranas estudadas são de um derivado de celulose (hidrofílica) e de um polímero acrílico (hidrofóbica), ambas de fibra oca. Os experimentos foram realizados utilizando soluções sintéticas de T10 dextrano (alta massa molar) e ácido tânico (baixa massa molar). O estudo mostrou que o nível mais elevado de adsorção ocorreu na filtração dos compostos aromáticos através da membrana hidrofóbica.

Nakatsuka, Nakate e Miyano (1996) realizaram um estudo com membranas de fibras ocas de UF de CA (150 kDa) e PES (30 kDa), para a produção de água potável utilizando água de um rio do Japão. O efeito do material da membrana, as condições de operação e a qualidade da água do rio sobre o comportamento da UF foram investigados. O fluxo permeado para membranas hidrofílicas de CA foi muito maior do que para membranas de PES hidrofóbicas. Este fenômeno foi explicado pelo entupimento da membrana, devido à adsorção de substâncias da água bruta sobre os poros da membrana.

Fang e Shi (2005) estudaram a sonicação com o objetivo de remover a camada de torta formada sobre as membranas, após a filtração de lamas ativadas. Foram utilizadas quatro membranas de MF com tamanhos de poros semelhantes, mas com materiais diferentes: PVDF, PES, éster de celulose (CE) e policarbonato (PC). Os resultados mostraram que apesar de serem submetidas às mesmas condições operacionais e apresentarem tamanhos de poros semelhantes, o comportamento em relação ao *fouling* foi diferente, sugerindo que a microestrutura da membrana, o material e a distribuição de tamanhos de poros afetam o *fouling* significativamente.

Arévalo et al. (2012) realizaram um estudo para verificar a eficiência de dois sistemas BMR (biorreator com membranas) para produção de efluente reutilizável. Desenvolveram um sistema de microfiltração com membranas de PVDF e outro de

ultrafiltração com membranas de polietileno (PE). Os permeados, de ambos os sistemas, se mostraram adequados para reutilização (diretrizes de reutilização da Espanha); no entanto, apresentaram cor e concentração de bactérias aeróbias que podem levar à rejeição para determinados fins. A capacidade dos sistemas de MBR para eliminar a matéria orgânica não foi afetada pelo tipo de membrana, mas sim, pela atividade biológica da lama ativa. A reutilização do efluente, a partir do sistema de ultrafiltração, se apresentou mais seguro do ponto de vista da qualidade microbiológica e físico-química.

A definição do material da membrana a ser utilizado deve ser baseada nas características da solução a ser processada, no tipo de PSM e nas condições de operação, tais como pressão transmembrana, temperatura, pH, entre outras.

2.6 Microfiltração e Ultrafiltração

A MF é o processo que mais se assemelha à filtração convencional, utiliza membranas porosas, cujo tamanho de poros varia de 0,1 até 10 μm , e são comercializadas pelo tamanho de poro nominal. Uma característica importante é a uniformidade dos poros e a grande quantidade de poros por área da membrana. A MF é utilizada para reter pequenas partículas em suspensão que a filtração convencional não retém (KHULBE; FENG; MATSURA, 2008; MULDER, 1996).

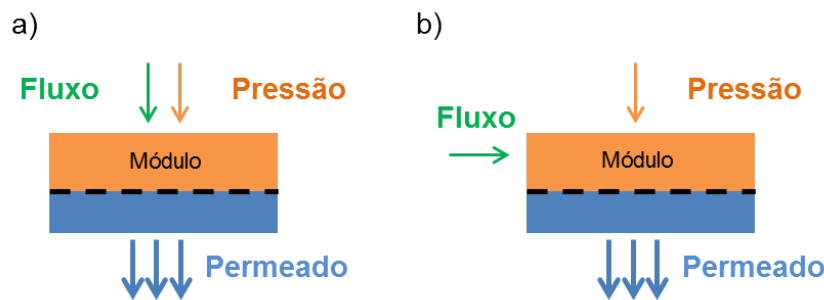
A UF também utiliza membranas porosas, com tamanhos de poros menores que variam de 2 até 100 nm, e são comercializadas pela MMC, que é a massa molar das moléculas que são retidas em 90 % pela membrana. É um processo usado tipicamente para reter macromoléculas e coloides de uma solução (MULDER, 1996).

Os processos de MF e UF são realizados através de membranas onde a separação é determinada, principalmente, pela diferença entre o tamanho e a forma dos solutos em relação ao tamanho dos poros da membrana; o transporte de solvente é diretamente proporcional à pressão aplicada ao processo. Porém, uma importante diferença entre os dois processos é que as membranas de UF possuem uma estrutura assimétrica com uma camada de topo densa com pequenos poros e baixa porosidade superficial e,

consequentemente, uma resistência hidrodinâmica mais elevada (KHULBE; FENG; MATSURA, 2008; MULDER, 1996).

As membranas podem ser produzidas comercialmente em duas geometrias: planas ou cilíndricas, e de acordo com a sua geometria podem ser agrupadas para formarem módulos. A partir das membranas planas podem ser fabricados módulos de placa e quadros e espiral, enquanto com as cilíndricas podem ser fabricados módulos de fibras ocas, capilares ou tubulares. A filtração pode ocorrer através das membranas de duas maneiras distintas, conforme apresentado na Figura 2.8, ou seja, a alimentação pode escoar perpendicularmente à membrana denominada filtração transversal (*dead-end*) ou pode escoar paralelamente à membrana denominada filtração tangencial (*cross-flow*).

Figura 2.8. Representação esquemática das configurações de escoamento em PSM: (a) transversal, (b) tangencial.



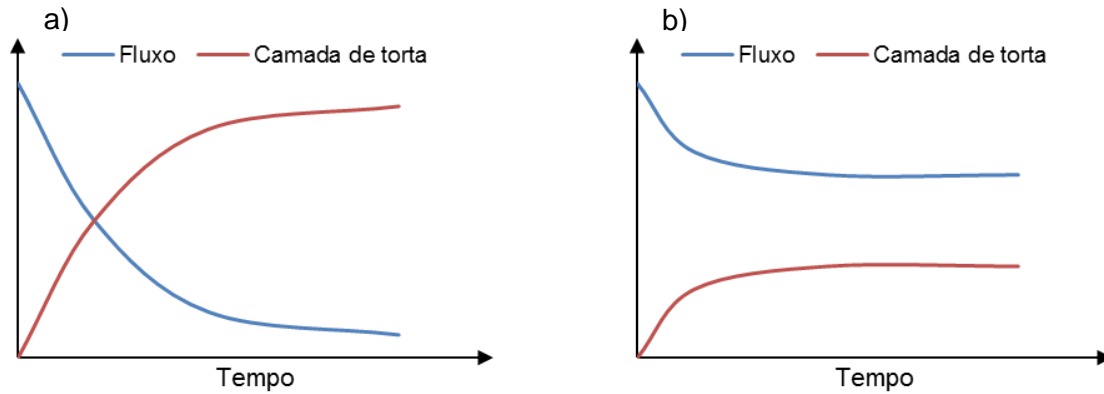
Fonte: Adaptado de MULDER (1996).

Na filtração transversal tanto o fluxo de alimentação quanto a pressão aplicada são perpendiculares à membrana. Neste caso as partículas com tamanho maior acabam não atravessando a membrana e se acumulam sobre ela, ocorrendo uma queda rápida do fluxo de permeado. Já na filtração tangencial o fluxo de alimentação é paralelo à membrana e perpendicular à pressão, tornando possível o escoamento de grandes volumes. A velocidade elevada acaba arrastando os sólidos que poderiam se acumular sobre a superfície da membrana, fazendo com que o acúmulo de material sobre a membrana seja menor e com que o fluxo caia mais lentamente (MULDER, 1996).

Em aplicações industriais a filtração tangencial é mais utilizada do que a filtração transversal, devido a menor tendência ao *fouling*. Na Figura 2.9 está representado como ocorre a formação da torta e a queda do fluxo em função do tempo de acordo com o tipo de configuração de escoamento utilizada no processo. Sendo

possível observar que ambos os parâmetros ocorrem mais suavemente na filtração tangencial do que na transversal (MULDER, 1996).

Figura 2.9. Representação esquemática das configurações de escoamento em PSM: (a) filtração transversal, (b) filtração tangencial.



Fonte: Adaptado de MULDER (1996).

2.7 Parâmetros operacionais dos processos de MF e UF

2.7.1 Fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica

Os PSM que utilizam a diferença de pressão através da membrana como força motriz, possuem o fluxo de permeado diretamente proporcional ao gradiente de pressão. No caso de membranas porosas, é válida a Lei de Darcy, expressa pela equação (1):

$$J = L_P \cdot \frac{\Delta P}{e} \quad (1)$$

onde J ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) é o fluxo permeado, L_P ($L \cdot m^{-1} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) é a permeabilidade, ΔP (bar) é a pressão transmembrana, e (m) é a espessura da membrana. A pressão transmembrana é definida como a diferença entre a média aritmética das pressões de entrada e saída do módulo e a pressão da corrente de permeado, que em geral é a pressão atmosférica.

Ao se utilizar a água como fluido, o coeficiente L_P é denominado de permeabilidade hidráulica; e é utilizado para quantificar o desempenho de permeação da membrana.

Uma vez que a membrana está compactada durante o processo, a sua espessura não é conhecida, desta forma se utiliza a permeância hidráulica (K), ou seja, a razão

entre a permeabilidade hidráulica e a espessura da membrana (e), conforme a equação (2) que segue.

$$K = \frac{L_p}{e} \quad (2)$$

onde K ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) é a permeância hidráulica.

Assim, o fluxo permeado (J) pode ser expresso pela equação (3):

$$J = K \cdot \Delta P \quad (3)$$

Desta maneira, a permeância hidráulica pode ser obtida através do coeficiente angular da reta de um gráfico de fluxo de permeado pela pressão de operação.

2.7.2 Fluxo limite versus Fluxo crítico

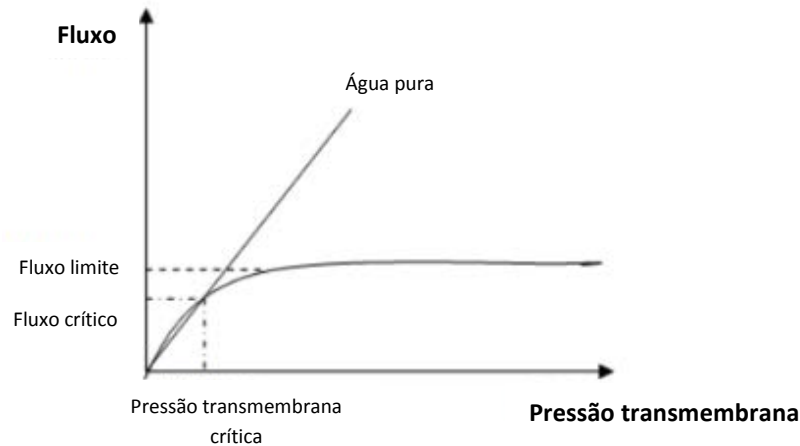
O fluxo crítico pode ser definido de duas maneiras: como o fluxo em que a pressão transmembrana começa a afastar-se da linha de água pura, que é representada por uma linha reta; ou como o primeiro fluxo de permeado para o qual o *fouling* aparece na superfície da membrana. Já o fluxo limite, representa o máximo fluxo permeado, em regime estacionário, que pode ser alcançado quando se aumenta a pressão transmembrana, com uma dada solução ou suspensão para um dado conjunto de condições hidrodinâmicas, conforme mostrado na Figura 2.10 (BACCHIN; AIMAR & FIELD, 2006).

O fluxo crítico depende da concentração de partículas na solução (carga e tamanho), das condições hidrodinâmicas e das características da membrana. De maneira geral, não é recomendável operar sistemas de membranas em condições acima do fluxo crítico, já que o custo operacional aumenta para garantir pressões transmembrana maiores.

Uma das maneiras de identificar o fluxo crítico é aplicando um degrau constante na pressão transmembrana, e monitorar o fluxo de permeado em um determinado intervalo de tempo. Quando o fluxo de permeado se torna instável e diminui

rapidamente, é possível identificar o acúmulo de partículas na superfície da membrana, sendo este instante denominado como fluxo crítico.

Figura 2.10. Representação esquemática do comportamento do fluxo permeado em função da pressão transmembrana, para água pura e para uma solução.



Fonte: Adaptado de BACCHIN; AIMAR e FIELD (2006).

Apesar de ser aparentemente simples, a identificação precisa do fluxo crítico depende muito das condições utilizadas (duração do degrau, tamanho do degrau, estado inicial da membrana). E, como na literatura não existe um método padrão para determinar o fluxo crítico, se torna mais difícil à comparação dos valores obtidos. No entanto, a sua determinação continua sendo a mais eficiente aproximação para avaliar o comportamento do *fouling* de um dado sistema de filtração e para comparar diferentes condições de operação (BACCHIN; AIMAR; FIELD, 2006; SILVA, 2009).

2.7.3 Fenômenos limitantes para o PSM

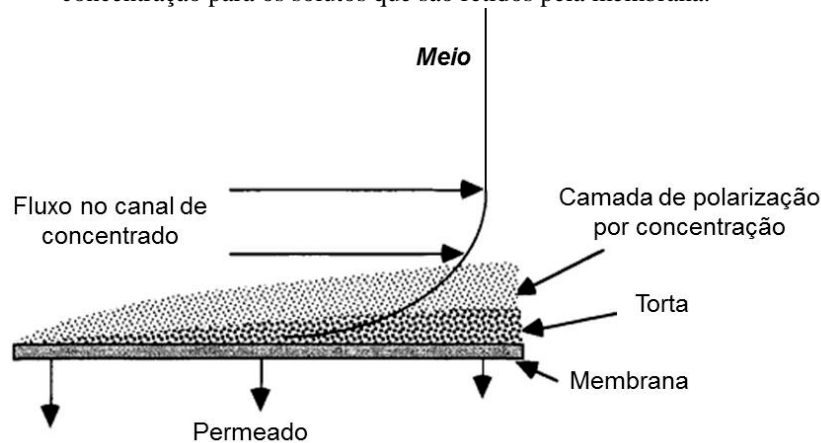
A queda do fluxo pode ser causada por diversos fatores entre eles a polarização por concentração e o *fouling*. Eles introduzem resistências adicionais ao processo de filtração e, conseqüentemente no transporte através da membrana. A extensão desses fenômenos é fortemente dependente do tipo de processo, das características da membrana e da solução de alimentação empregada (NOBLE; STERN, 1995).

O fenômeno de polarização por concentração é reversível, enquanto que o *fouling* permanece depois de encerrado o processo e pode ser removido total ou parcialmente através de limpeza química e/ou mecânica.

2.7.3.1 Polarização por concentração

A polarização por concentração é um fenômeno de camada limite, que consiste no aumento da concentração próximo a superfície da membrana, devido aos materiais que são retidos pela membrana. Conforme mostrado na Figura 2.11, este gradiente de concentração ocorre na camada limite do meio, logo acima da membrana ou da torta de filtro.

Figura 2.11. Representação esquemática do fenômeno de polarização por concentração para os PSM durante o escoamento tangencial, evidenciando a formação de torta sobre a membrana e o gradiente de concentração para os solutos que são retidos pela membrana.



Fonte: Adaptado de MALLEVIALLE; ODENDAAL; WIESNER (1996).

A retenção de materiais pela membrana faz com que ocorra o aumento de concentração próximo à superfície da membrana. Desta maneira estabelece-se um gradiente de concentração em direção à corrente de alimentação, ou seja, ocorre um movimento difusivo do soluto em direção ao seio da solução (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; NOBLE; STERN, 1995).

Quando a filtração é transversal, apesar de ocorrer o mecanismo difusivo de retorno de soluto, existe uma tendência de que a concentração de soluto próxima à membrana continue aumentando, caracterizando o processo como transiente. Já quando a filtração é tangencial, é possível atingir um equilíbrio entre a quantidade de soluto que

é transportado para a membrana, a quantidade arrastada pelo permeado e a quantidade de soluto que se difunde da superfície da membrana em direção ao seio da solução.

Para reduzir este fenômeno, deve-se reduzir a concentração de soluto próximo à superfície da membrana. Entre as ações que podem ser executadas para atingir esta redução citam-se: a redução da força motriz que vai diminuir a velocidade com que o soluto chega até a membrana; a utilização de promotores de turbulência ou agitadores aliado à operação com baixos fatores de concentração; o aumento da velocidade de escoamento ao longo da membrana fazendo com que ocorra a remoção da camada limite; a alteração da configuração do módulo e o aumento da difusividade mássica com auxílio do aumento da temperatura (CASSINI, 2008; MULDER, 1996).

2.7.3.2 *Fouling*

O *fouling* é um fenômeno causado por diversos processos que geram a diminuição do fluxo de permeado e permanece depois de cessada a operação. A seguir apresenta-se uma breve descrição destes processos:

- adsorção de moléculas do soluto na superfície da membrana ou no interior de seus poros devido às interações físico-químicas que acontecem com o material da membrana;
- entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão causando o bloqueio dos poros através da ação mecânica, podendo acontecer na superfície da membrana e no seu interior, dependendo de sua morfologia. Nas membranas assimétricas, em geral, o fenômeno é superficial uma vez que os poros menores estão na superfície, já em membranas simétricas é possível que o bloqueio ocorra no interior da membrana;
- depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração, sendo que no caso de soluções de macromoléculas, na região próxima à superfície da membrana, pode-se atingir uma concentração suficientemente elevada, de modo a possibilitar a formação de um gel da solução. Já solutos de baixa massa molar, como

sais, podem atingir o limite de solubilidade e precipitam na superfície da membrana.

O *fouling* ocorre principalmente em processos de separação com membranas que utilizam a diferença de pressão através da membrana como força motriz, portanto, os processos de MF e UF são muito suscetíveis a este fenômeno. No caso da MF o declínio de fluxo pode atingir valores maiores que 90 % do fluxo da água pura. O comportamento do *fouling* em membranas de MF é muito mais complexo do que em membranas de UF. Para os PSM de MF com alimentação tangencial existe um grande número de modelos para descrever a queda do fluxo (NOBLE; STERN, 1995).

O percentual de *fouling* pode ser calculado comparando o coeficiente de permeância hidráulica da água antes e depois da filtração, através da equação (4) apresentada a seguir (MÄNTTÄRI; VIITIKKO; NYSTRÖM, 2006).

$$\% \text{ fouling} = \left[1 - \left(\frac{K_d}{K_a} \right) \right] \times 100 \quad (4)$$

onde K_d é a permeância hidráulica depois da filtração e K_a é a permeância hidráulica antes da filtração, ambos em $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$.

2.7.3.3 Métodos de controle da polarização por concentração e do *fouling*

As consequências da concentração por polarização e do *fouling* são a redução do desempenho do processo, no entanto a extensão da redução é bastante específica e vai depender diretamente da aplicação. E, desta forma, alguns métodos para a redução destes fenômenos são descritos de um modo geral devido à alta complexidade que eles apresentam. Os principais métodos de controle da polarização por concentração e do *fouling* são classificados em quatro categorias e estão descritos no Quadro 2.2 (MULDER, 1996; NOBLE; STERN, 1995).

Quadro 2.2. Classificação dos principais métodos utilizados para o controle da polarização por concentração e do *fouling* nos PSM

MÉTODOS	DESCRIÇÃO
Pré-tratamento da solução de alimentação	A escolha de um pré-tratamento adequado auxilia na redução do <i>fouling</i> e da concentração por polarização. Antes da escolha do pré-tratamento é preciso analisar a morfologia da membrana, pois o mecanismo do <i>fouling</i> é distinto para cada tipo de estrutura. Entre os principais pré-tratamentos estão: tratamento térmico, ajuste de pH, adição de agentes complexantes (EDTA), cloração, adsorção com carbono ativo, clarificação química e pré-microfiltração ou pré-ultrafiltração.
Ajuste das propriedades da membrana	As propriedades da membrana afetam principalmente as interações entre o soluto e a membrana e, conseqüentemente, a extensão da adsorção e as incrustações.
Limpeza da membrana	O processo de limpeza das membranas é um dos métodos de controle mais utilizados, no entanto a frequência de limpeza deve ser determinada a partir de uma otimização do processo. Existem quatro métodos distintos de limpeza: hidráulica, mecânica, química e elétrica, a escolha do método depende da configuração do módulo, da resistência química da membrana e do tipo de <i>fouling</i> encontrado.
Melhoria das condições de funcionamento	A melhoria da transferência de massa é um dos fatores mais importantes para controle da polarização por concentração e do <i>fouling</i> , já que, o coeficiente de transferência de massa é um parâmetro que depende tanto da hidrodinâmica da solução e do design do módulo, que podem ser otimizados independentemente.

Fonte: Adaptado de MULDER (1996).

2.7.4 Técnicas para caracterização de membranas

A caracterização das membranas tem como objetivo determinar as propriedades estruturais e morfológicas relacionadas ao processo de separação. Existem diversas técnicas para determinar as características das membranas, e estas são, em sua maioria, distintas para membranas porosas e membranas densas (MULDER, 1996). É importante salientar que nenhuma técnica é absoluta e que melhores resultados são alcançados quando duas ou mais técnicas são utilizadas simultaneamente, e isto independe do objetivo, seja ele para caracterização de uma membrana nova ou para o estudo da sua modificação durante o processamento de soluções.

2.7.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito utilizada para caracterização da estrutura de membranas. Ao se analisar um material polimérico por esta técnica, é preciso que a amostra seja recoberta por uma fina camada metálica, normalmente ouro, para evitar que ela seja alterada ou mesmo queimada devido à alta voltagem que é aplicada para a aceleração dos elétrons.

Para realizar esta análise é preciso que as amostras estejam secas, e para evitar o colapso e a diminuição dos poros da membrana alguns cuidados devem ser tomados.

Uma metodologia muito utilizada é a técnica de troca de solventes, onde troca-se a água que tem uma elevada tensão superficial e está nos poros das membranas por líquidos com menor tensão superficial. A escolha destes solventes deve ser baseada no polímero base das membranas, sendo que os mais utilizados são o etanol, o isopropanol e o hexano para polímeros como PSf, PES, poli(éter-imida) (PEI) e PC.

Após a secagem, as membranas são fraturadas com o auxílio de nitrogênio líquido para evitar a deformação da seção transversal da amostra, fixadas em *stubs* e recobertas por uma fina camada de metálica para posterior análise. Geralmente, os metais de recobrimento utilizados são o ouro e a platina, sendo o ouro o mais utilizado por ser um bom condutor, apresentar um alto coeficiente de eletrospalhamento e um elevado poder de freamento, características importantes para obtenção de uma imagem adequada.

A MEV permite determinar o tamanho dos poros e a sua distribuição, o grau de assimetria e até mesmo a espessura da membrana, além disso, na literatura existem muitos trabalhos que utilizam a MEV para a identificação de incrustações, causadas por uma solução, sobre a superfície e no interior da membrana (CHESTERS et al., 2009; KIMURA; TANAKA; WATANABE, 2014; LI et al., 2014; YU; GRAHAM, 2015).

Woo et al. (2015) realizaram um estudo para avaliar a incrustação em membranas de UF fabricadas com PVDF. Utilizaram como solução de alimentação água do mar e para realização da limpeza das membranas diferentes produtos químicos, ácido oxálico e hipoclorito de sódio. Para analisarem a morfologia das membranas novas, após a incrustação e após a limpeza foi utilizado MEV. Como resultados perceberam que a estrutura da superfície da membrana foi deformada em contato com os agentes de limpeza química, porque, contaminantes inorgânicos hidrofílicos ainda estavam aderidos à superfície da membrana, mesmo após diversas limpezas. Já para analisarem a estrutura química das membranas novas, após a incrustação e após a limpeza foi utilizado FTIR. Como resultados perceberam que todas as membranas apresentaram os mesmos comprimentos de onda, característicos do material, no entanto a intensidade da transmitância diminuiu após o processo de limpeza química, provavelmente devido ao entupimento de alguns poros das membranas, que diminuem a penetração de luz e deixam a intensidade mais baixa.

Romero-Dondiz et al. (2015) realizaram um estudo utilizando duas membranas de UF, sendo uma de PSf e a outra de PES modificada, para estudar a purificação de

resíduos provenientes do curtimento vegetal (à base de tanino), empregando como solução de trabalho um efluente sintético. Para analisar a seção transversal das membranas, após a filtração, utilizaram MEV. Com as imagens foi possível identificar as diferenças entre as morfologias das membranas, além da formação de depósitos (*fouling*) sobre a superfície das membranas, chamados de “torta”.

2.7.4.2 Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato são utilizadas para avaliar a afinidade entre um sólido e um líquido, ou mesmo entre dois líquidos imiscíveis. O estudo da hidrofiliabilidade das superfícies de polímeros é de grande importância, já que os polímeros possuem inúmeras aplicações industriais, como por exemplo, revestimentos e são utilizados na fabricação de membranas. Sendo assim, a hidrofiliabilidade de uma membrana também se torna claramente importante, pois os processos com membranas requerem materiais com diferentes graus de hidrofiliabilidade para diminuir a tendência a *fouling* e, conseqüentemente a queda do fluxo de permeado (CHERYAN, 1998; DRIOLI; GIORNO, 2010; XU; HUANG; WAN, 2007).

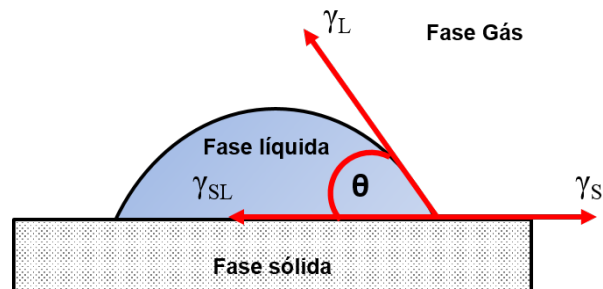
A maioria dos processos com membranas, incluindo a MF e a UF, consiste no processamento de soluções aquosas. Assim, uma membrana hidrofílica é preferível, ou mesmo absolutamente necessária. No entanto, para outros processos de separação por membrana, tais como a destilação por membrana, uma membrana hidrofóbica é muitas vezes necessária (XU; HUANG; WAN, 2007).

O parâmetro fundamental para medir a hidrofiliabilidade de uma superfície sólida e um líquido é o ângulo de contato, como mostrado na Figura 2.12 para uma gota séssil. Ele é formado por uma tangente ao líquido na linha de contato do líquido/sólido/ar e uma linha através da base da gota de líquido, quando entra em contato com o sólido. As medições do ângulo de contato podem ser utilizadas para avaliar as alterações nas características de hidrofiliabilidade de uma superfície. A informação que se obtém em grande parte depende da interpretação do ângulo de contato em termos de equação de Young, mostrada na equação (5) (XU; HUANG; WAN, 2007).

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (5)$$

onde γ_L é a tensão superficial líquido-vapor, o γ_S a tensão interfacial sólido-vapor, e γ_{SL} a tensão interfacial sólido-líquido e θ o ângulo medido em relação à superfície.

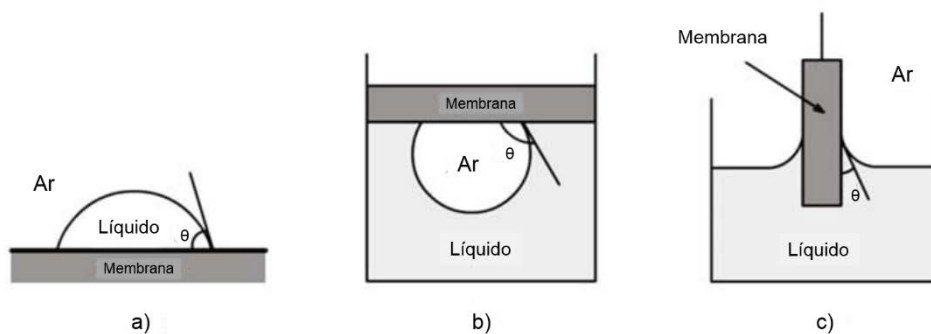
Figura 2.12. Perfil da gota séssil mostrando tensões superficiais que atuam nas três linhas de fase de contato.



Fonte: Adaptado de XU; HUANG; WAN (2007).

A medida do ângulo de contato pode ser realizada de maneira estática ou dinâmica conforme a Figura 2.13. Para uma determinação estática, o ângulo de contato pode ser medido pelo método da gota séssil (gota de líquido) ou pelo método da bolha cativa (bolha de ar). A principal diferença entre estes métodos é que no método da bolha cativa a superfície pode estar molhada para realizar a medição. Já para uma determinação dinâmica, aplica-se o método de placa de Wilhelmy, que permite medir o ângulo de contato de avanço e de recuo.

Figura 2.13. Ilustração esquemática de medidas de ângulo de contato dinâmico e estático usando: (a) método da gota séssil, (b) método da bolha cativa, e (c) método da placa de Wilhelmy.

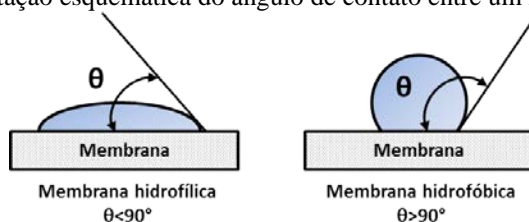


Fonte: Adaptado de XU; HUANG; WAN (2007).

Quando se utiliza o método da gota séssil, uma gota de líquido, normalmente água, é depositada sobre a superfície da membrana. A molhabilidade da membrana é determinada através do ângulo formado entre a gota e a superfície da membrana. O valor do ângulo θ é obtido através da imagem registrada pelo equipamento, conforme apresentado na Figura 2.14. Quando o ângulo θ formado for igual à zero a superfície é

considerada totalmente molhada, quando o ângulo θ for menor que 90° a superfície é considerada hidrofílica, quando o ângulo θ for maior que 90° a superfície é considerada hidrofóbica e quando o ângulo θ for igual a 180° a superfície não apresenta molhabilidade (DRIOLI; GIORNO, 2010).

Figura 2.14. Representação esquemática do ângulo de contato entre um líquido e uma superfície.



Fonte: Adaptado de CHERYAN (1998).

Baek et al. (2012) estudaram dois métodos de medição do ângulo de contato (gota séssil e bolha cativa) para sete membranas de OI, com a intenção de prever o desempenho da membrana e o seu potencial de incrustação. Para as análises foram variadas algumas condições, como tempo de medição, volume da gota, preparação da amostra da membrana e tipo de acondicionamento das membranas comercializados. Como resultado, o método de gota séssil mostrou ângulos de contato que variaram, significativamente, com as condições propostas; enquanto que o método da bolha cativa apresentou ângulos de contato mais reprodutíveis. Em geral, o método da bolha cativa parece ser o método mais adequado para a medição do ângulo de contato de membranas de OI, uma vez que não necessita submeter a membrana ao processo de secagem.

2.7.4.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com amostragem por refletância total atenuada (ATR-FTIR, do inglês *Attenuated Total Reflectance – Fourier Transform Infrared*) é uma das técnicas analíticas mais importantes disponíveis para os pesquisadores, pois permite caracterizar processos químicos e estruturas moleculares das amostras em estudo, uma vez que seus espectros são característicos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). Como a radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons, apenas se consegue que as ligações dos grupos funcionais vibrem com uma frequência característica, o que faz com que uma

determinada amostra exposta a radiação infravermelha absorva essa luz a frequências que são características das ligações químicas presentes nas amostras.

Uma das vantagens desta técnica é que, praticamente, qualquer amostra em, praticamente, qualquer estado pode ser estudada, como por exemplo: líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies podem ser examinados com uma escolha criteriosa da técnica de amostragem (STUART, 2004).

No caso das membranas, esta técnica é utilizada para estudar a sua composição e possíveis modificações decorrentes do processo de filtração.

Zhou et al. (2014) investigaram a influência de diferentes frações hidrofílicas/hidrofóbicas da matéria orgânica extracelular (MOE) de algas extraídas da *Microcystis aeruginosa*, através de duas membranas de UF, uma de PES e a outra de celulose regenerada. Para analisar os grupos funcionais presentes nas membranas e no incrustante utilizaram a análise de ATR-FTIR. Os resultados mostraram a presença das bandas dos grupos funcionais responsáveis pelo *fouling*, sobre a superfície das membranas.

Luján-Facundo et al. (2015) estudaram a limpeza de duas membranas planas de UF de PES incrustadas com uma solução de albumina de soro bovino (BSA). Para comparar a eficácia de duas diferentes soluções de limpeza, P3-Ultrasil 115 e hidróxido de sódio (NaOH), a quantificação de proteínas residuais na membrana foi realizada através da técnica de FTIR-ATR e de Pierce-BCA. Os resultados mostraram que 100 % de recuperação da permeabilidade não implicam na remoção completa de BSA da membrana, além de a solução P3-Ultrasil 115 retirar uma quantidade maior de proteínas da membrana do que a solução de NaOH.

2.8 Processos combinados de coagulação/floculação e microfiltração ou ultrafiltração

A tecnologia com membranas é amplamente utilizada para tratamentos de água, no entanto, ainda existem algumas dificuldades na sua utilização, no que diz respeito às incrustações. A utilização de coagulantes como um pré-tratamento tem sido identificado como uma das estratégias bem sucedidas para mitigar a fixação e melhorar a remoção

de contaminantes, além de ser eficaz e apresentar um baixo custo (HUANG; SCHWAB, 2009; KIM et al., 2005; YU; GRAHAM, 2015).

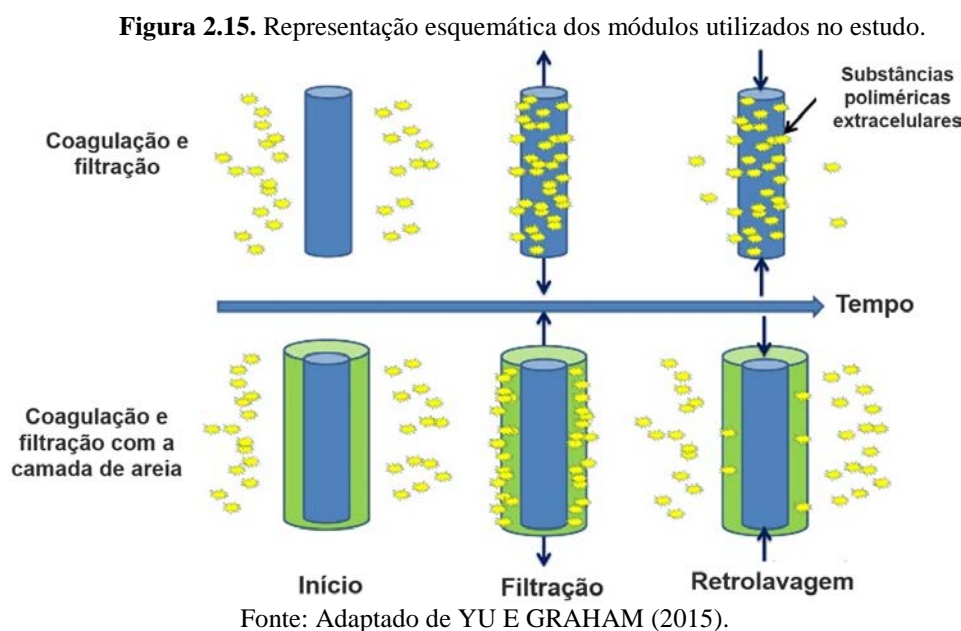
Shon et al. (2005) realizaram um estudo utilizando água residual sintética, para avaliar o efeito da dose de floculante relacionado à remoção de orgânicos e ao declínio do fluxo permeado de uma membrana de UF. Também estudaram a floculação como pré e pós-tratamento, quanto a sua capacidade para remover a matéria orgânica de diferentes massas molares. Como resultados, uma dose de 50 mg.L^{-1} de cloreto férrico minimizou a queda de fluxo da membrana e removeu uma maior quantidade de carbono orgânico dissolvido.

Choo, Choi e Hwang (2007) desenvolveram e testaram um sistema combinado de coagulação e UF como alternativa para a recuperação de águas residuais da indústria têxtil. Foram utilizados diferentes tipos de coagulantes e membranas de éster de celulose com diferentes tamanhos de poros. Os resultados mostraram que independentemente do tipo e da dosagem dos coagulantes, o sistema de UF conseguiu uma boa remoção das partículas coloidais. No entanto, a incrustação das membranas ocorreu de maneiras distintas, e foi altamente dependente do tipo de coagulante utilizado. O coagulante polimérico agravou o entupimento das membranas, enquanto que os coagulantes inorgânicos reduziam a incrustação.

Wang, Pan e Luo (2013) investigaram o comportamento e os efeitos de dois coagulantes (cloreto férrico e sulfato férrico) na remoção de ácido húmico e na incrustação da membrana, quando combinadas com o processo de MF. Utilizaram água artificial para representar a matéria orgânica natural e uma membrana hidrofílica com tamanho de poro nominal de $0,2 \mu\text{m}$. Verificaram que as características dos flocos de ácido húmico influenciaram na estrutura da torta formada sobre a membrana, e que na dosagem ótima de coagulante as partículas se agregaram com um tamanho maior, contribuindo para a camada de torta ficar mais solta, com alta porosidade e baixa compressibilidade, melhorando a capacidade de filtração da membrana.

Yu e Graham (2015) estudaram o desempenho para duas configurações de um processo de UF utilizando membranas de fibra oca de PVDF: um com um meio granular integrado com membranas, ou seja, um módulo de fibra oca de UF incorporado dentro de uma camada de areia, a fim de impedir que o material de incrustação

alcançasse a superfície da membrana; e outro sem o meio granular para ser utilizado como referência, conforme a Figura 2.15. Nos experimentos foi utilizada água bruta sintética e como coagulante o sulfato de alumínio. Os resultados demonstraram que a disposição utilizada, embora simples, melhorou substancialmente o desempenho da membrana de UF. A camada de areia concentrou os flocos coagulados, e outros poluentes antes de chegarem à membrana, reduzindo assim a tendência ao *fouling*.



2.9 Considerações finais

Neste capítulo foram expostos os fundamentos teóricos e uma revisão bibliográfica sobre o processo combinado de tratamento de águas, utilizando coagulação/floculação e PSM. Diante das diversas possibilidades de configuração do processo e das características morfológicas de cada membrana, pode-se observar uma crescente necessidade de pesquisa para uma aplicação mais eficiente dos PSM no tratamento de águas e de efluentes.

Diversos estudos vêm mostrando que a utilização dos PSM para o tratamento de água apresenta resultados satisfatórios, atendendo aos padrões estabelecidos pelas legislações vigentes em cada local. No entanto, as incrustações ocasionadas nas membranas causam grandes quedas de fluxo e diminuem a eficiência do processo e, portanto, esse problema vem sendo foco de diversas pesquisas.

Para alcançar a eficiência necessária e justificar o uso de PSM, torna-se importante a escolha correta do tipo de pré-tratamento, material das membranas, e condições de operação. Metodologias que se mostram eficientes quando associadas a processos como a MF e a UF, são a utilização de coagulantes para reduzir a quantidade de sólidos em suspensão e de partículas coloidais. Diversos coagulantes já foram estudados, como por exemplo, os coagulantes inorgânicos representados, na maioria das vezes, pelo sulfato de alumínio e sais de ferro e os coagulantes orgânicos naturais representados pela *Moringa oleifera*, quitosana e derivados de taninos. A utilização de coagulantes naturais derivados de tanino tem se mostrado uma alternativa frente aos coagulantes inorgânicos, já que visa reduzir as concentrações de metais pesados presente no lodo gerado na estação de tratamento de água, facilitando a sua disposição.

No entanto, constatou-se que ainda existem poucos estudos relacionados à avaliação do potencial de incrustação, ocasionado pelos coagulantes naturais sobre membranas poliméricas de MF e UF. Desta maneira, este trabalho busca compreender melhor a interação de um coagulante natural derivado de tanino com membranas de diferentes materiais e estruturas.

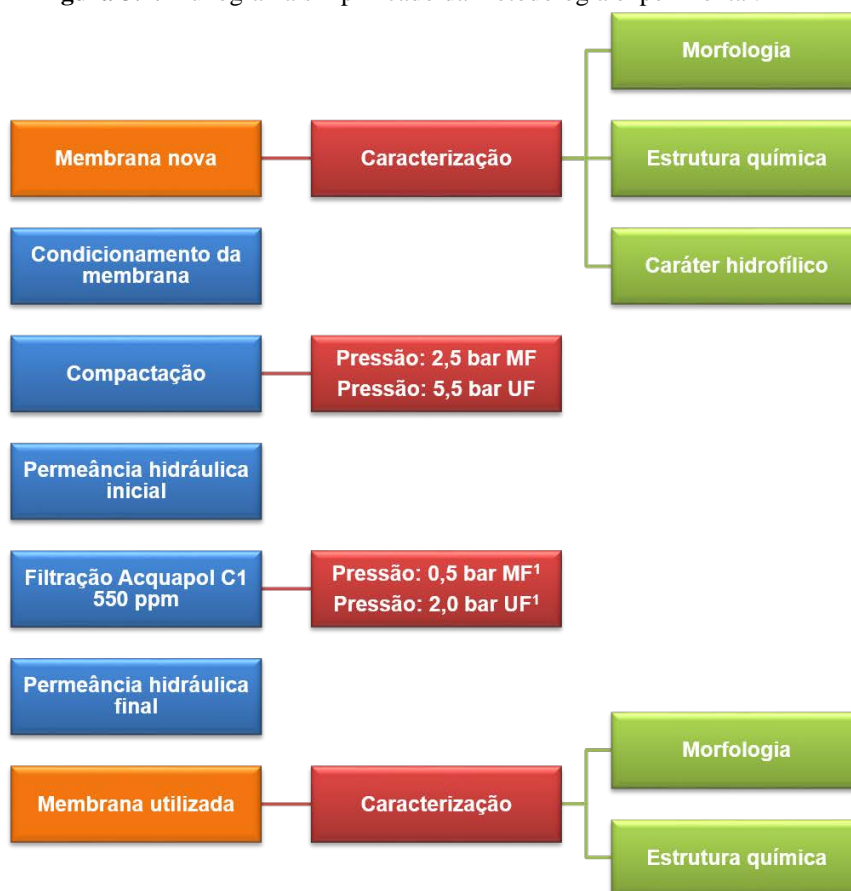
No próximo capítulo desta dissertação, serão descritos os procedimentos utilizados para a obtenção dos dados experimentais que permitiram investigar os objetivos deste estudo.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os reagentes químicos, membranas e equipamentos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. A metodologia utilizada para atingir os objetivos propostos, que envolve a escolha das membranas e os experimentos com a solução de Acquapol C1, os métodos analíticos e de caracterização das membranas, está descrita neste capítulo. A Figura 3.1 mostra um fluxograma simplificado da metodologia experimental utilizada.

Figura 3.1. Fluxograma simplificado da metodologia experimental.



¹ Pressão determinada na etapa da avaliação do fluxo crítico

3.1 Reagentes

O coagulante derivado de tanino utilizado foi o Acquapol C1 da empresa Seta (Estância Velha – Rio Grande do Sul / Brasil), que se caracteriza por ser um polímero de caráter catiônico derivado da modificação do extrato aquoso vegetal da casca da Acácia Negra (*Acacia mearnsii* de Wild). Para cada experimento foi preparada uma nova solução aquosa com concentração de 550 ppm de coagulante. A concentração utilizada neste estudo foi muito maior do que a residual do processo de coagulação/floculação, com a finalidade de intensificar os efeitos do processo de incrustação durante a filtração em experimentos de curta duração.

Para realizar a caracterização, as membranas foram submetidas a um procedimento de secagem através da troca de solventes, utilizando álcool isopropílico PA-ACS e hexano PA-ACS, ambos da marca Synth.

3.2 Membranas

As membranas que foram utilizadas neste trabalho são membranas planas comerciais, sendo que as especificações técnicas das membranas fornecidas pelos fabricantes estão apresentadas no Quadro 3.1.

Quadro 3.1. Especificações das membranas comerciais utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

CÓDIGO DA MEMBRANA	MATERIAL	TAMANHO DE PORO NOMINAL OU MASSA MOLAR DE CORTE	FABRICANTE	FAIXA DE PH DA ALIMENTAÇÃO	MÁXIMA TEMPERATURA DA ALIMENTAÇÃO (°C)	MÁXIMA PRESSÃO (bar)
AC-0,2	Acetato de celulose	0,2 µm - MF	Sartorius	4 - 8	134	2,9
AC-20	Acetato de celulose	20 kDa - UF	GE Osmonics	2 - 9	-	20
PES-100	Polietersulfona	100 kDa- UF	Synder Filtration	2 - 10	55	8,3
PES-20	Polietersulfona	20 kDa- UF	Synder Filtration	2 - 10	55	8,3
PVDF-0,2	Fluoreto de polivinilideno	0,2 µm- MF	Synder Filtration	2 - 10	55	8,3
PVDF-100	Fluoreto de polivinilideno	100 kDa- UF	Synder Filtration	2 - 10	55	8,3

3.3 Equipamentos

Nos ensaios de filtração com as membranas foi utilizado o sistema de MF e UF já existente no LASEM (Laboratório de Processos de Separação com Membranas – DEQUI – UFRGS), sendo que foi realizada a troca de mangueiras e a limpeza do sistema antes do início dos experimentos. Uma fotografia do sistema está demonstrada na Figura 3.2, e conta com um tanque de alimentação de 2 L encamisado (1), um medidor de temperatura (2), dois manômetros para as medidas de pressão (3), o módulo para membrana plana (4), válvulas para controle da vazão das correntes de concentrado e de recirculação (5) e ainda uma bomba centrífuga e um banho termostático. Um fluxograma simplificado do processo está representado na Figura 3.3.

O sistema opera com escoamento tangencial e todos os experimentos foram realizados no modo reciclo total, isto é, as correntes de concentrado e de permeado retornam para o tanque de alimentação.

Figura 3.2. Fotografia do sistema de filtração com membranas.

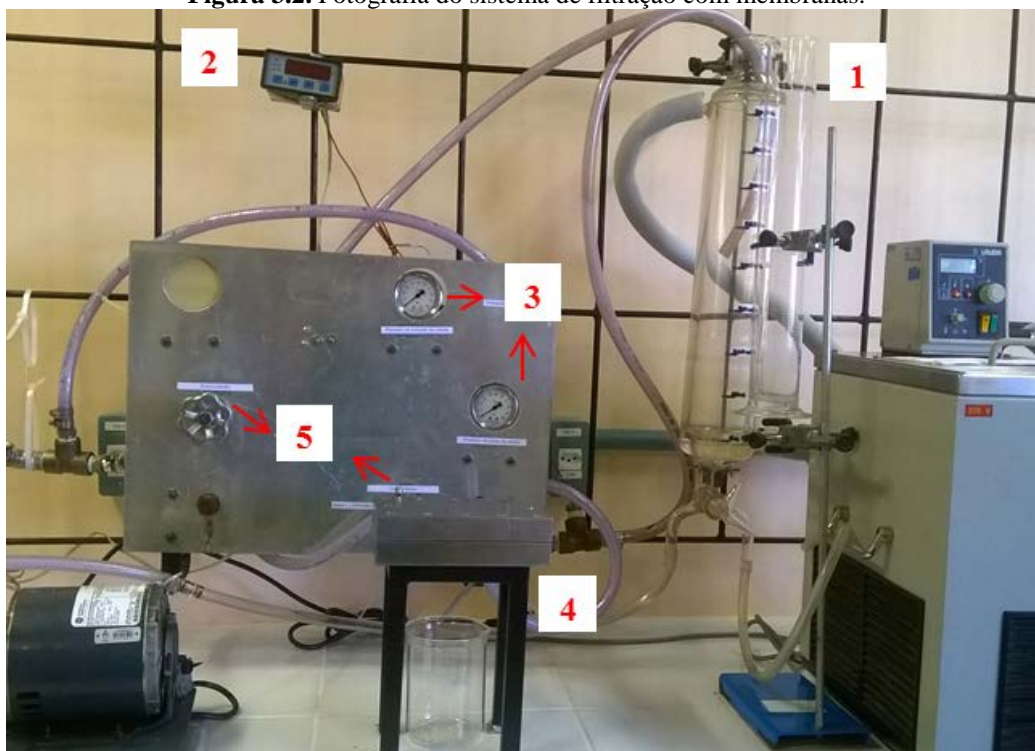
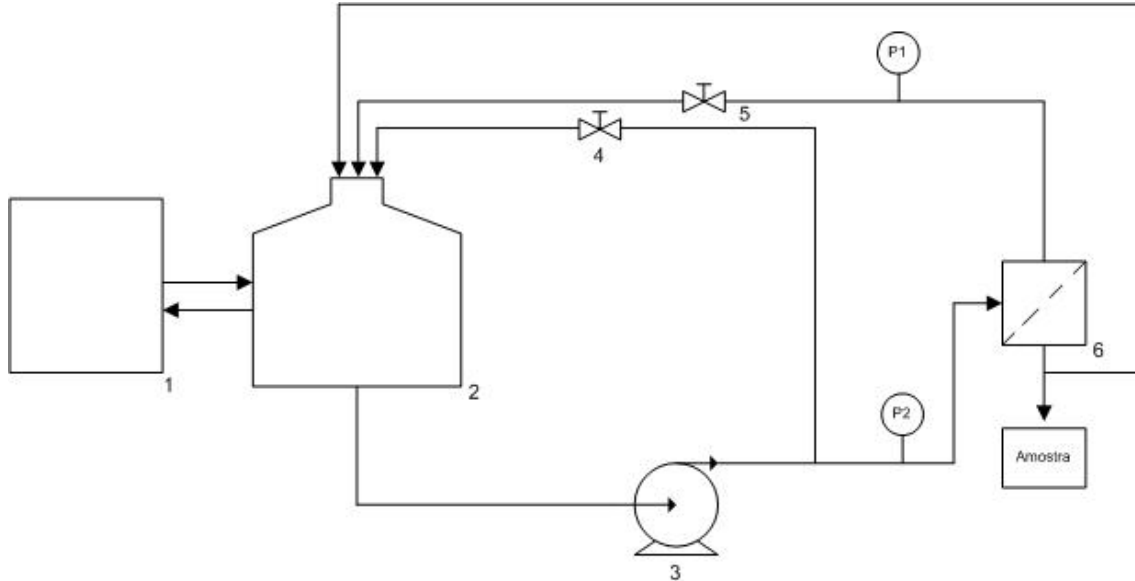


Figura 3.3. Fluxograma simplificado da unidade de bancada: (1) banho termostático, (2) tanque de alimentação, (3) bomba centrífuga, (4) válvula do recirculado, (5) válvula do concentrado, (6) módulo com membrana, (P1 e P2) manômetros.

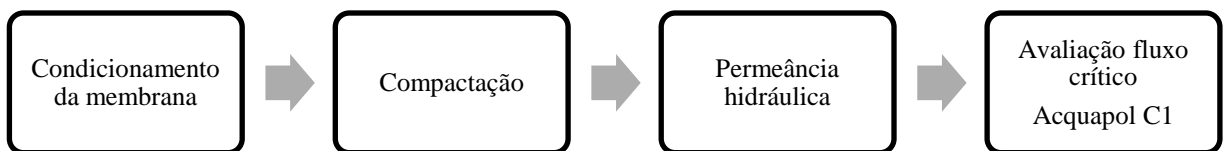


3.4 Metodologia experimental

3.4.1 Determinação da pressão de operação

Inicialmente, foram realizados ensaios para determinar a pressão de operação do sistema. Na Figura 3.4 está apresentado o fluxograma simplificado do protocolo utilizado para executar os ensaios de avaliação do fluxo crítico do processo. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e em cada repetição foi utilizado um pedaço de membrana nova.

Figura 3.4. Fluxograma simplificado das etapas de determinação da pressão de operação do sistema.



3.4.1.1 Condicionamento e compactação da membrana

Previamente aos experimentos de MF e UF com a solução de Acquapol C1, realizou-se o condicionamento da membrana, ou seja, uma lavagem prévia, com água destilada, para retirada da solução na qual as membranas estavam acondicionadas.

Em seguida iniciou-se a compactação da membrana, pois a membrana quando submetida à pressão sofre deformação mecânica, ocasionando um adensamento da sua microestrutura e, como consequência, a queda do fluxo de permeado. Para distinguir a redução do fluxo permeado devida à compactação, daquela devida à polarização por concentração e/ou ao *fouling*, a membrana é compactada, utilizando como solução de alimentação água destilada, antes da realização dos testes numa pressão superior à pressão de operação.

A compactação foi realizada com pressão transmembrana de 2,5 bar e temperatura de 25 °C para as membranas de MF e com pressão transmembrana de 5,5 bar e temperatura de 25 °C para as membranas de UF, a velocidade de escoamento foi mantida em 0,7 m.s⁻¹, e o fluxo permeado foi medido a cada 5 minutos até 30 minutos, e em seguida a cada 10 minutos até se obter um fluxo constante. Quando o fluxo de permeado não apresentou uma diferença percentual superior a 5 %, entre os três últimos valores de fluxo, com tempo de compactação de no mínimo 60 minutos, considerou-se que a membrana estava compactada.

A velocidade de escoamento e o fluxo de permeado foram medidos através do método volumétrico direto em todas as etapas dos experimentos. A velocidade de escoamento (m.s⁻¹) representa a vazão de escoamento sobre a área de escoamento do sistema. O método consiste em calcular a velocidade de escoamento ($v_{\text{escoamento}}$) a partir da vazão de escoamento ($Q_{\text{escoamento}}$) e da área de escoamento ($A_{\text{escoamento}}$) do sistema, de acordo com a equação (6). Onde a $Q_{\text{escoamento}}$ é calculada medindo o tempo (t) que a corrente de concentrado leva para preencher o volume fixo de uma proveta (V) após passar pela área de escoamento ($A_{\text{escoamento}}$) do sistema.

$$v_{\text{escoamento}} = \frac{Q_{\text{escoamento}}}{A_{\text{escoamento}}} \quad (6)$$

O fluxo de permeado (L.m⁻².h⁻¹) representa a vazão de permeado por unidade de área da membrana. Neste caso, o método consiste em calcular o fluxo de permeado (J) a partir da medida do tempo (t) que o permeado leva para preencher o volume fixo de uma proveta (V) após passar pela área de permeação do sistema (A), de acordo com a equação (7):

$$J = \frac{V}{A.t} \quad (7)$$

Para cada pressão, após 15 minutos, tempo necessário para estabilização do sistema, foram feitas três medidas consecutivas do tempo para recolher o volume de permeado e, desta forma, calcular o fluxo.

3.4.1.2 Permeância hidráulica

A permeância hidráulica K ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$) da membrana foi determinada através da medição do fluxo permeado de água destilada para diferentes pressões transmembrana (2,5 até 0,5 bar para MF e 5 até 1 bar para UF), com temperatura de 25 °C e velocidade de escoamento de $0,7 m.s^{-1}$. A permeância hidráulica corresponde ao coeficiente angular da equação da reta obtida no gráfico do fluxo permeado *versus* a pressão de operação. Os resultados do teste de permeação com água destilada são utilizados para avaliar as interações entre a solução Acquapol C1 e as membranas após o experimento de permeação dessa solução.

3.4.1.3 Avaliação do fluxo crítico

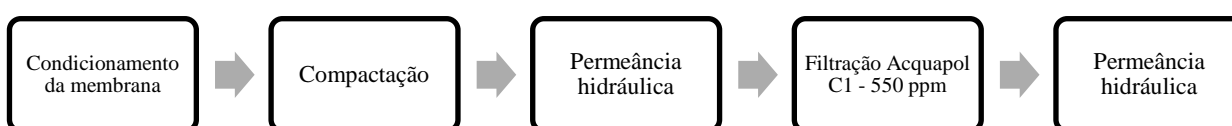
O fluxo crítico para as diferentes membranas foi avaliado a partir do acompanhamento do fluxo de permeado em uma pressão constante da solução de Acquapol C1. O acompanhamento foi realizado por 30 minutos em cada pressão avaliada, sendo que a velocidade de escoamento foi mantida em $0,7 m.s^{-1}$ e a temperatura em 25 °C em todos os casos. A cada intervalo de 30 minutos, a pressão era alterada para um valor superior ao anterior. Assim, para as membranas de MF foram utilizadas pressões de 0,5 - 1 - 1,5 e 2 bar, ou seja, aplicando degraus de 0,5 bar. E para as membranas de UF foram utilizadas pressões de 1 - 2 - 3 - 4 e 5 bar, neste caso aplicando degraus de 1 bar.

3.4.2 Filtração com a solução Acquapol C1

Para realizar os ensaios de filtração com a solução de Acquapol C1, foi utilizada uma pressão de operação inferior à pressão crítica previamente determinada.

Na Figura 3.5 está apresentado o fluxograma simplificado do protocolo utilizado para executar os ensaios de filtração. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e em cada repetição foi utilizada uma membrana nova.

Figura 3.5. Fluxograma simplificado das etapas de filtração com a solução de Acquapol C1-550 ppm.



Seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente, cada membrana passou por um condicionamento, em seguida foi compactada e determinou-se a permeância hidráulica com água destilada, através da medida do fluxo permeado em diferentes pressões.

Na etapa de filtração da solução de Acquapol C1, através do processo de MF e UF, o sistema operou no modo reciclo total por um período de 240 minutos (4 horas), ou seja, as correntes de permeado e concentrado retornavam ao tanque de alimentação, para manter a concentração da solução de alimentação constante e, desta forma, minimizar o efeito do aumento de concentração e mudança das características da solução. O volume de permeado foi medido a cada 5 minutos até 30 minutos e a cada 10 minutos até 240 minutos, a velocidade de escoamento foi mantida em $0,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e a temperatura em $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ao final de cada experimento foram realizados testes de permeância hidráulica novamente, através da medição do fluxo permeado de água destilada em diferentes pressões transmembrana como descrito anteriormente, para avaliar a redução de fluxo permeado e a consequente diminuição do desempenho da membrana. A tendência ao *fouling* do sistema foi calculada comparando a permeância hidráulica antes e depois da UF, de acordo com a equação (4).

3.5 Métodos de análise instrumental

3.5.1 Caracterização das membranas

Para a realização das análises de caracterização as membranas foram submetidas a um procedimento de secagem, através da troca de solventes. Inicialmente, as membranas foram retiradas da água destilada e acondicionadas em álcool isopropílico durante 5 minutos, em seguida foram retiradas do álcool isopropílico e acondicionadas em hexano por mais 5 minutos, e, finalmente, após serem retiradas do último solvente, foram acondicionadas em um dessecador.

A morfologia das membranas foi analisada em microscópio eletrônico de varredura modelo LEO EVO 50HV da marca ZEISS (15 kV, recobrimento de ouro). Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido.

A estrutura química foi analisada por ATR-FTIR no equipamento da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 100, com resolução de 4 cm^{-1} , realizando 16 varreduras por amostra, na região de 4000 e 650 cm^{-1} .

O caráter hidrofílico foi determinado através de medidas de ângulo de contato, utilizando o método da gota séssil com o equipamento da marca KRÜSS. Brevemente, pingaram-se gotas de água deionizada ($3\ \mu\text{L}$) na superfície das membranas, com uma microseringa e fotografias das gotas foram tiradas nos seguintes intervalos de tempo de 0, 15, 30, 45, 60 e 90 segundos, sendo os valores dos ângulos avaliados com auxílio do software DSA4 (*Drop Shape Analysis*) disponível com o equipamento.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos experimentos de determinação da pressão de operação, dos experimentos de filtração da solução de Acquapol C1 e do percentual de *fouling* das membranas estudadas. Além disso, também são apresentados e discutidos os resultados das análises do ângulo de contato, MEV e ATR-FTIR.

4.1 Determinação da pressão de operação

Previamente aos ensaios com a solução de Acquapol C1, foi determinada a pressão de operação das membranas estudadas. Nesta etapa as membranas passaram pelo processo de compactação, avaliação da permeância hidráulica e determinação do fluxo crítico.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores médios e o desvio padrão obtidos para o percentual de redução do fluxo permeado na etapa de compactação e para a permeância hidráulica em cada membrana estudada nesta etapa. Os resultados para a compactação estão detalhados no Apêndice A.

Devido à pressão aplicada durante o processo de compactação, é possível verificar que ocorreu um adensamento na microestrutura das membranas, e como consequência aconteceu uma redução do fluxo permeado de água destilada. Conforme os resultados mostrados na Tabela 4.1 é possível verificar que a membrana AC-0,2 apresentou o percentual de redução de fluxo mais elevado, seguido das membranas PVDF-0,2, PES-20, PES-100 e AC-20, sendo que a membrana PVDF-100 foi a que apresentou o menor percentual de redução. Estes resultados podem estar relacionados ao material e as características estruturais de cada membrana.

Tabela 4.1. Percentuais de redução do fluxo permeado de água destilada na etapa de compactação e valores da permeância hidráulica para as diferentes membranas estudadas.

CÓDIGO DA MEMBRANA	COMPACTAÇÃO % DE REDUÇÃO DO FLUXO PERMEADO DE ÁGUA DESTILADA	PERMEÂNCIA HIDRÁULICA (L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹)
AC-0,2	91 ±2,5	133 ±40,2
AC-20	30,7 ±1,0	52,2 ±8,5
PES-100	39,7 ±1,9	44,9 ±3,0
PES-20	43,7 ±12,4	25,3 ±5,2
PVDF-0,2	52 ±5,1	754,5 ±206,2
PVDF-100	1,1 ±1,3	18 ±5,6

De acordo com os valores obtidos na Tabela 4.1 é possível verificar que as membranas com tamanho de poro nominal ou massa molar de corte maior, para um mesmo material, apresentaram valores de permeância hidráulica superior. Este resultado demonstra que essas membranas, além de apresentarem poros maiores, também apresentam uma resistência à permeação menor, isto pode estar relacionado a vários fatores relacionados com as características das membranas, tais como: porosidades maiores, assimetria, tortuosidade e espessura das membranas. Para as membranas testadas não se pode afirmar que aquelas com maior massa molar de corte ou tamanho de poro nominal irão apresentar maiores permeâncias, pois o material e as outras características intrínsecas das membranas supracitadas exercem influência sobre este parâmetro. No entanto, para as membranas selecionadas neste estudo, observou-se que quando elas são feitas do mesmo material a diminuição do tamanho dos poros implica em diminuição da permeância hidráulica.

Após a análise da permeância hidráulica, foi realizada a avaliação do fluxo crítico para todas as membranas. Ou seja, avaliou-se a pressão onde o fluxo não se manteve mais constante com o decorrer do tempo, observando-se assim diminuição do fluxo de permeado, os resultados são mostrados nas Figuras 4.1 a 4.6, onde R1 refere-se à repetição 1 e R2 refere-se à repetição 2.

Figura 4.1. Fluxo da solução de Acquapol C1 através das membranas AC-0,2 utilizadas na R1 e R2 utilizando degraus na pressão de 0,5 bar variando de 0,5 a 2 bar (a), comparativo entre a permeância a água e entre as médias do fluxo da solução de Acquapol C1 utilizadas na R1(b) e R2 (c), temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s⁻¹.

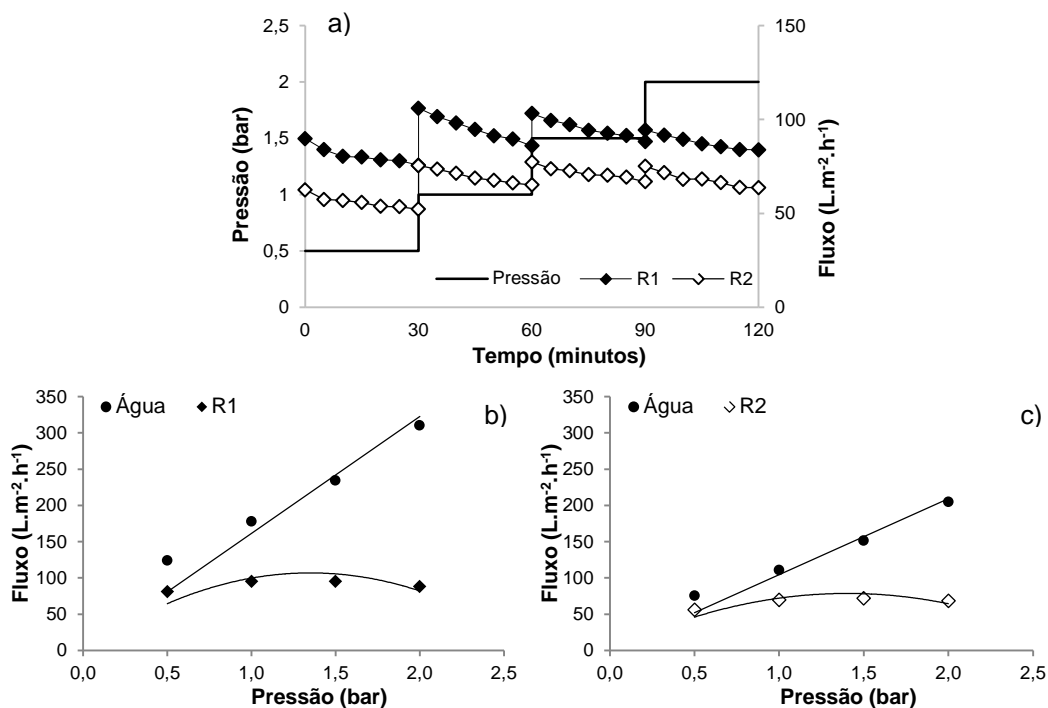


Figura 4.2. Fluxo da solução de Acquapol C1 através das membranas AC-20 utilizadas na R1 e R2 utilizando degraus na pressão de 1 bar variando de 1 a 5 bar (a), comparativo entre a permeância a água e entre as médias do fluxo da solução de Acquapol C1 utilizadas na R1(b) e R2 (c), temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s⁻¹.

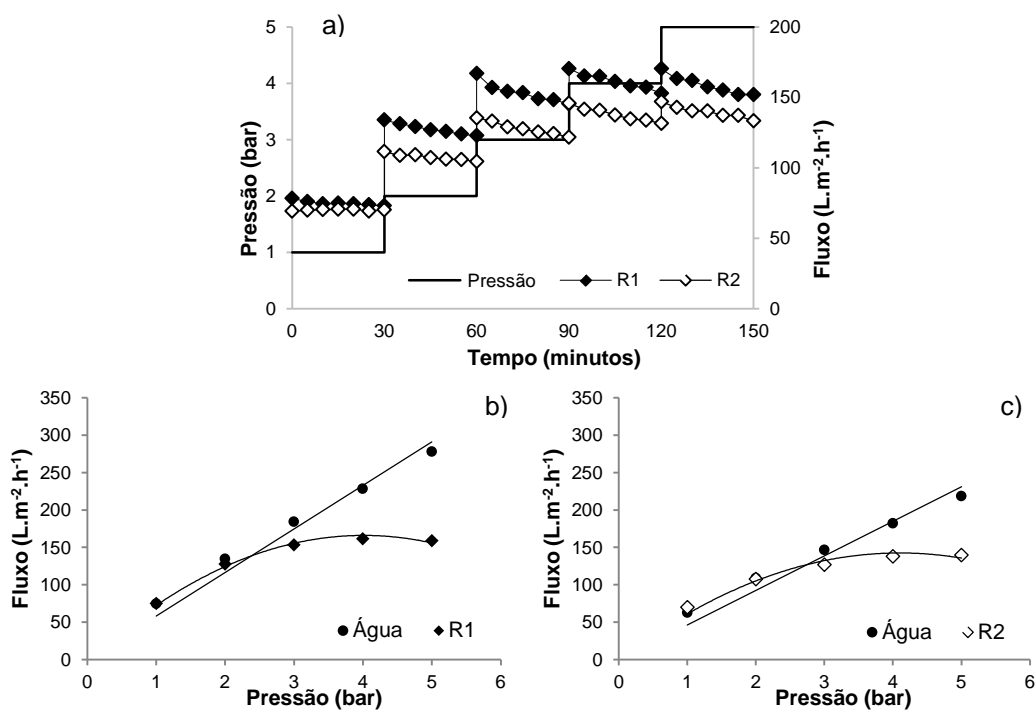


Figura 4.3. Fluxo da solução de Acquapol C1 através das membranas PES-100 utilizadas na R1 e R2 utilizando degraus na pressão de 1 bar variando de 1 a 5 bar (a), comparativo entre a permeância a água e entre as médias do fluxo da solução de Acquapol C1 utilizadas na R1(b) e R2 (c), temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s⁻¹.

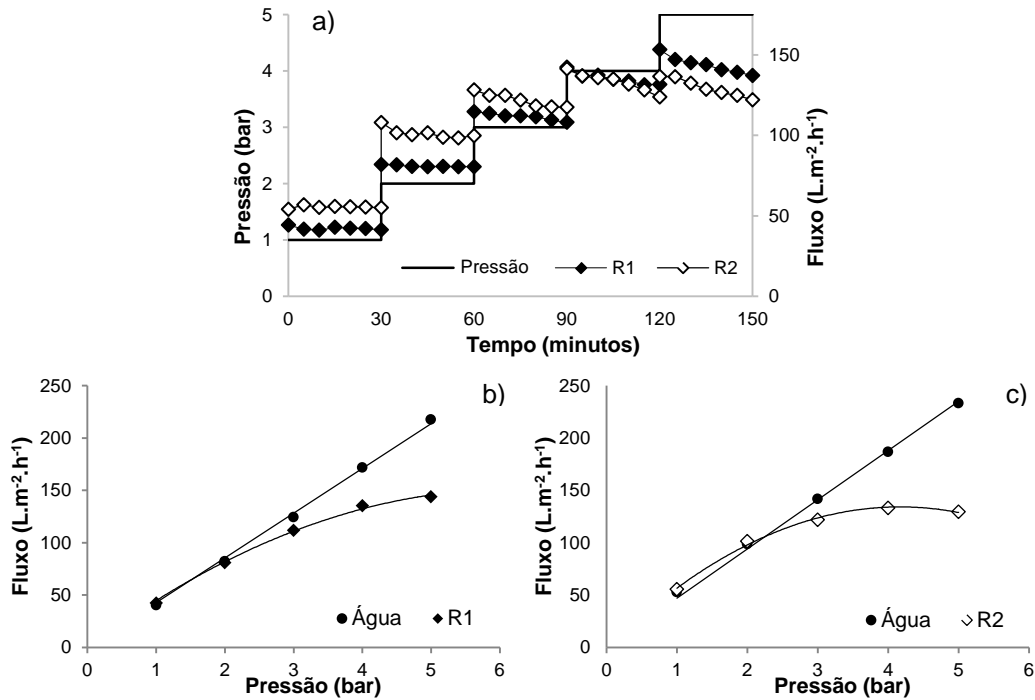


Figura 4.4. Fluxo da solução de Acquapol C1 através das membranas PES-20 utilizadas na R1 e R2 utilizando degraus na pressão de 1 bar variando de 1 a 5 bar (a), comparativo entre a permeância a água e entre as médias do fluxo da solução de Acquapol C1 utilizadas na R1(b) e R2 (c), temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s⁻¹.

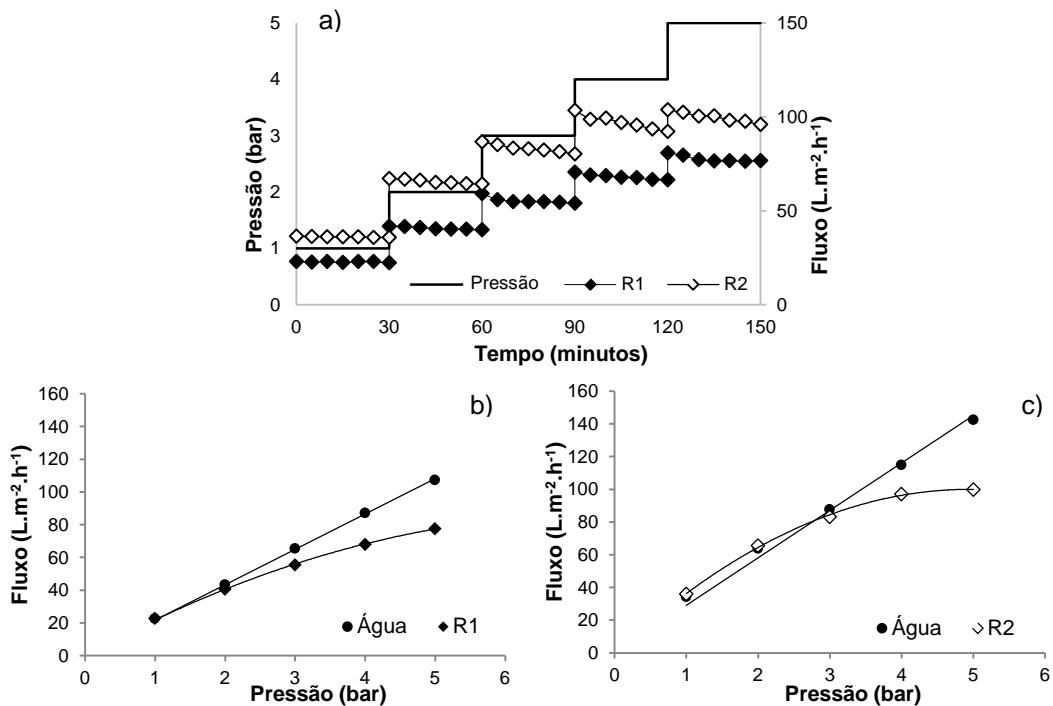


Figura 4.5. Fluxo da solução de Acquapol C1 através das membranas PVDF-0,2 utilizadas na R1 e R2 utilizando degraus na pressão de 0,5 bar variando de 0,5 a 2 bar (a), comparativo entre a permeância a água e entre as médias do fluxo da solução de Acquapol C1 utilizadas na R1(b) e R2 (c), temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s⁻¹.

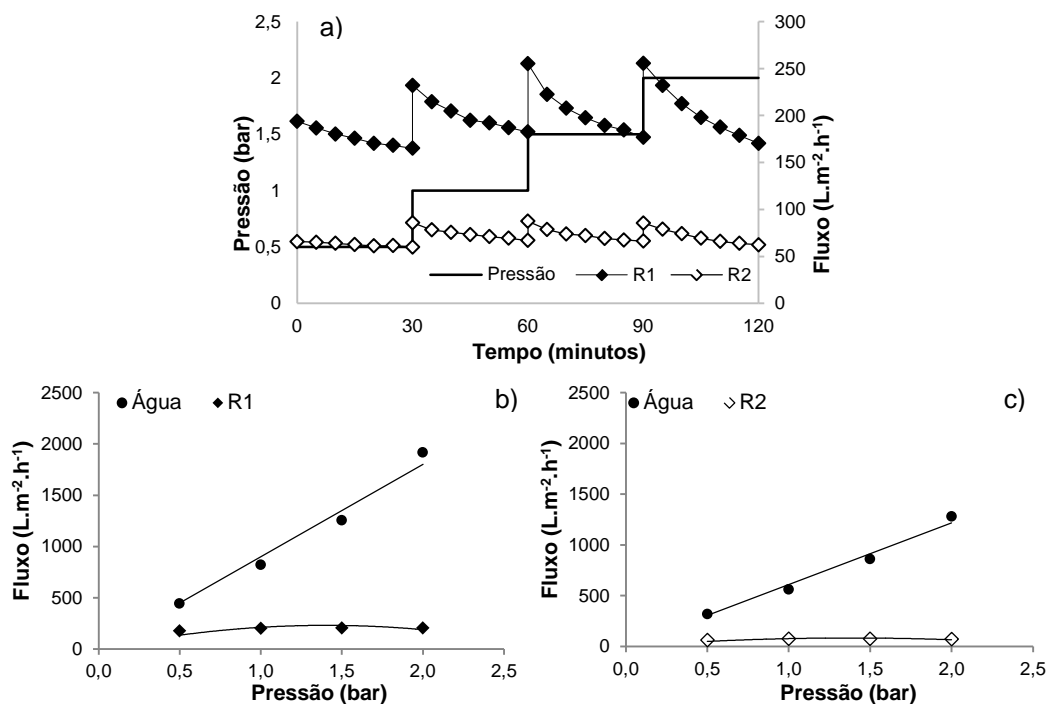
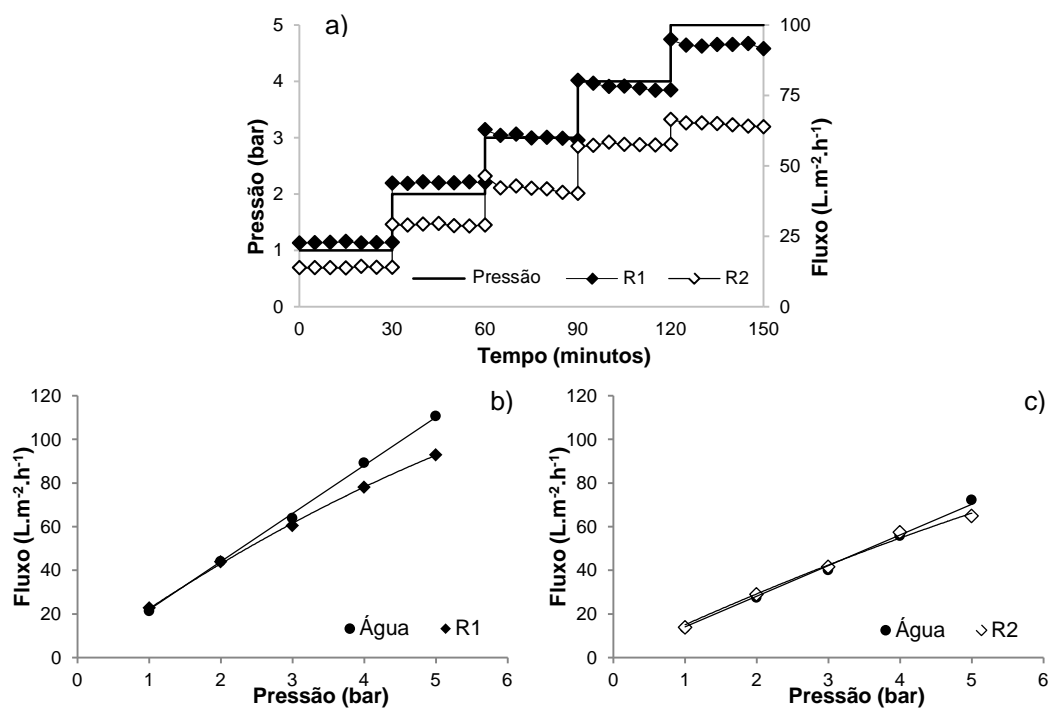


Figura 4.6. Fluxo da solução de Acquapol C1 através das membranas PVDF-100 utilizadas na R1 e R2 utilizando degraus na pressão de 1 bar variando de 1 a 5 bar (a), comparativo entre a permeância a água e entre as médias do fluxo da solução de Acquapol C1 utilizadas na R1(b) e R2 (c), temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s⁻¹.



De acordo com as Figuras 4.1 a 4.6, observa-se que as membranas de MF apresentam um distanciamento da linha de permeância a água na pressão de 0,5 bar, enquanto nas membranas de UF este distanciamento ocorre, na maioria das vezes, a partir de 2 bar. Desta maneira, para prosseguir com os experimentos de filtração com a solução Acquapol C1 escolheu-se a pressão de 0,5 bar para as membranas de MF e de 2 bar para as membranas de UF.

Nestas figuras, também é possível verificar a instabilidade das membranas de MF quando comparadas as de UF durante a determinação da pressão de operação, uma vez que estas membranas apresentam um processo de descompactação mais acelerado, sendo que esta característica influencia diretamente neste processo.

4.2 Filtração com a solução Acquapol C1

O percentual de *fouling* foi calculado a partir da determinação da pressão de operação do sistema e da realização da filtração com a solução Acquapol C1 para todas as membranas estudadas. Para tanto, as membranas passaram pelo processo de compactação, avaliação da permeância hidráulica, filtração com a solução Acquapol C1 por 4 horas, e novamente avaliação da permeância hidráulica depois da etapa de filtração

Na Tabela 4.2 estão apresentados os valores médios e o desvio padrão obtidos para a permeância hidráulica antes da filtração com a solução Acquapol C1 em cada membrana estudada. Informações complementares sobre a compactação das membranas estão apresentadas no Apêndice B.

Tabela 4.2. Valores da permeância hidráulica antes da filtração com a solução Acquapol C1 para as membranas estudadas.

CÓDIGO DA MEMBRANA	PERMEÂNCIA HIDRÁULICA INICIAL (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)
AC-0,2	123,8 ±0,05
AC-20	60 ±4,6
PES-100	49,7 ±6,5
PES-20	37 ±2,0
PVDF-0,2	804,4 ±19,8
PVDF-100	23,6 ±1,9

Em seguida as membranas foram submetidas à filtração com a solução Acquapol C1 pelo período de 4 horas, para avaliar a queda de fluxo permeado e o percentual de *fouling* no decorrer do processo de filtração. Nas Figuras 4.7 a 4.12 estão apresentados estes resultados, onde R1 refere-se à repetição 1 e R2 à repetição 2.

Figura 4.7. Fluxo permeado em função do tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1 (550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana AC-0,2 com pressão de 0,5 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s⁻¹.

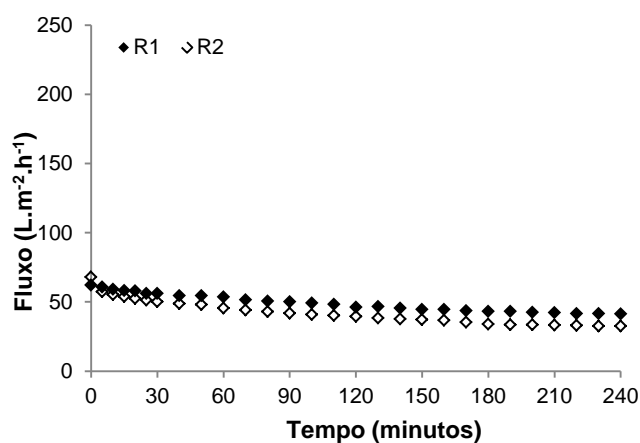


Figura 4.8. Fluxo permeado em função do tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1(550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana AC-20 com pressão de 2,0 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s⁻¹.

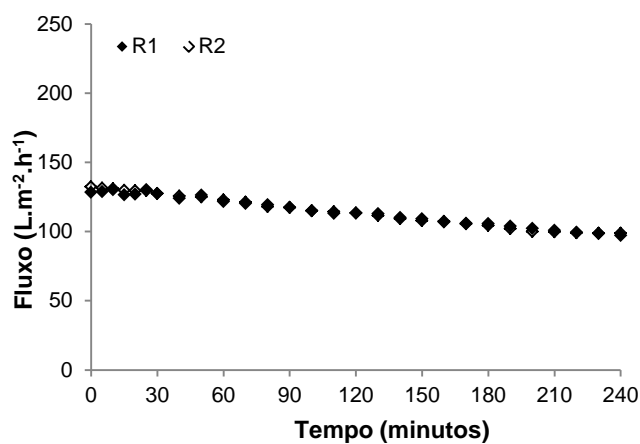


Figura 4.9. Fluxo permeado em função do tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1 (550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana PES-100 com pressão de 2,0 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s⁻¹.

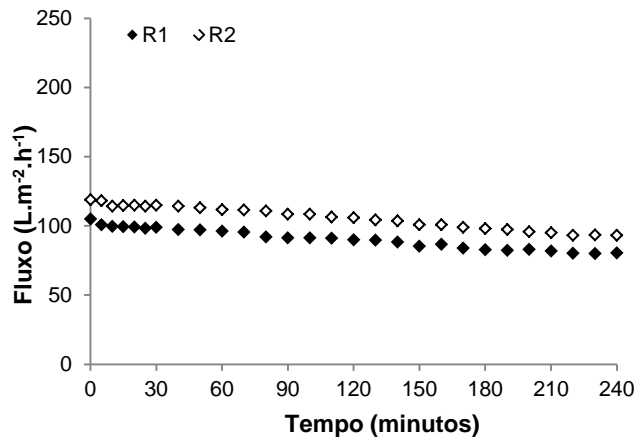


Figura 4.10. Fluxo permeado em função do tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1(550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana PES-20 com pressão de 2,0 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s⁻¹.

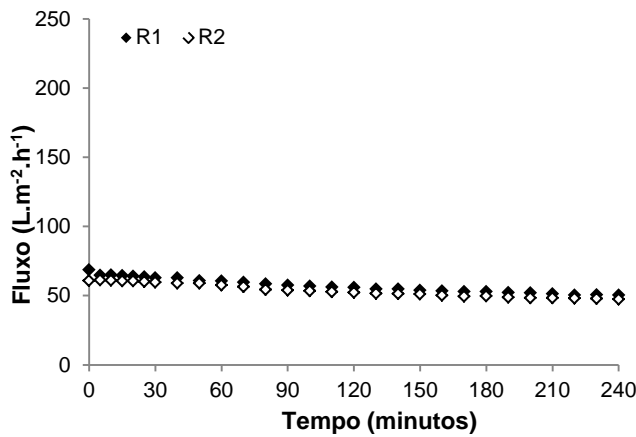


Figura 4.11. Fluxo permeado em função do tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1 (550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana PVDF-0,2 com pressão de 0,5 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s⁻¹.

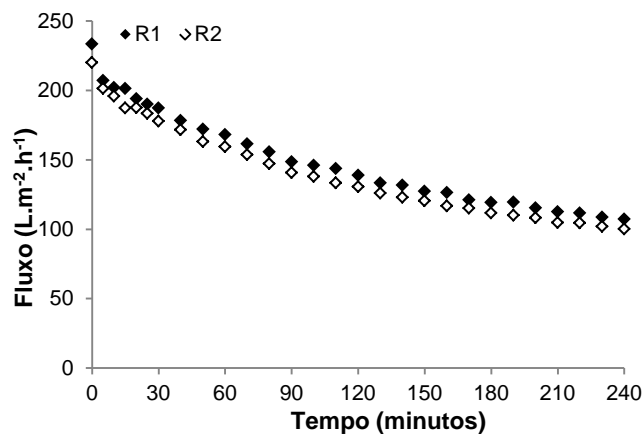
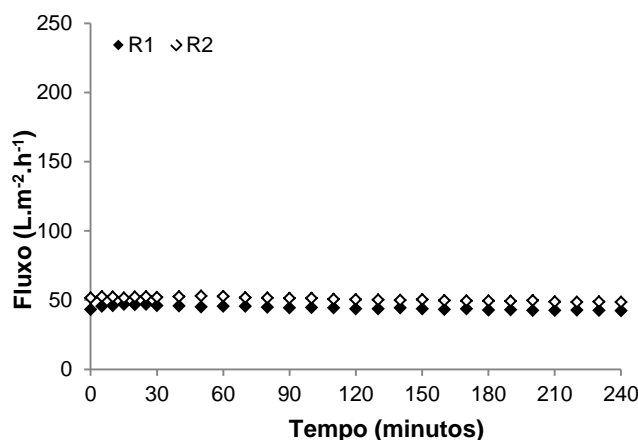


Figura 4.12. Fluxo permeado em função do tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1 (550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana PVDF-100 com pressão de 2,0 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s⁻¹.



Na Tabela 4.3 estão apresentados os valores médios e o desvio padrão obtidos para os percentuais de redução de fluxo permeado após 4 horas de filtração da solução Acquapol C1.

Tabela 4.3. Percentuais de redução do fluxo permeado do Acquapol C1 para as diferentes membranas estudadas.

CÓDIGO DA MEMBRANA	% DE REDUÇÃO DO FLUXO PERMEADO DO ACQUAPOL C1
AC-0,2	42,7 ±13,26
AC-20	24,8 ±0,83
PES-100	22,5 ±1,27
PES-20	24,5 ±3,09
PVDF-0,2	54,2 ±0,28
PVDF-100	4,2 ±2

De acordo com os resultados obtidos nesta etapa, as membranas de MF apresentaram uma queda de fluxo mais elevada durante a filtração da solução Acquapol C1 do que as membranas de UF estudadas. Este resultado pode estar relacionado ao tamanho dos poros, à morfologia e à hidrofiliicidade das membranas estudadas. Observa-se que o menor percentual de redução de fluxo permeado foi para a membrana PVDF-100, sendo que esta membrana também foi a que menos reduziu o fluxo permeado de água destilada durante o processo de compactação.

Após a etapa de filtração da solução Acquapol C1, a permeância a água foi medida novamente. Desta forma, foi possível calcular o percentual de *fouling* para cada

uma das membranas. Na Tabela 4.4, estão apresentados os valores médios e o desvio padrão para a permeância à água após a filtração.

Tabela 4.4. Valores da permeância hidráulica depois da filtração com a solução Acquapol C1 das membranas estudadas.

CÓDIGO DA MEMBRANA	PERMEÂNCIA HIDRÁULICA DEPOIS (L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹)
AC-0,2	48,1 ±13,6
AC-20	45,9 ±0,7
PES-100	42,1 ±3,2
PES-20	26,5 ±3,3
PVDF-0,2	157,1 ±44
PVDF-100	22,8 ±2,1

Conforme os valores da Tabela 4.4, é possível constatar que estes dados são menores dos que os obtidos anteriormente a filtração da solução Acquapol C1, Tabela 4.2, o que demonstra que as membranas sofreram um processo de incrustação durante a filtração.

Nos próximos tópicos, os resultados da queda da permeância hidráulica das membranas serão discutidos com base nos resultados de caracterização das membranas estudadas.

4.3 Caracterização das membranas

As membranas utilizadas neste estudo foram caracterizadas quanto à morfologia, à estrutura química e ao caráter hidrofílico para avaliar a influência da solução de Acquapol C1. Amostras de membranas novas e de membranas após a filtração com a solução foram avaliadas.

4.3.1 Morfologia das membranas

Para avaliar o efeito da solução de derivados de tanino sobre a morfologia das membranas utilizadas neste trabalho, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura. As fotomicrografias da camada seletiva das membranas novas e

após a filtração da solução de Acquapol C1 podem ser visualizadas nas Figuras 4.13 a 4.18.

Nas membranas de MF com um aumento de 2000x foi possível observar poros na superfície da membrana (Figuras: 4.13a e 4.17a). Já para as membranas de UF com o mesmo aumento não foi possível observar poros (Figuras: 4.14a, 4.15a, 4.16a e 4.18a) indicando que essas membranas apresentaram tamanhos de poros menores que a faixa de tamanhos da MF. Geralmente, os poros de membranas de UF são visualizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Ainda, observa-se que a membrana AC-0,2 apresenta muitos poros interconectados e uma estrutura superficial típica de membranas preparadas pela técnica de inversão de fases; na imagem da membrana PVDF-0,2, por sua vez, observa-se que os poros não estão bem definidos indicando uma irregularidade maior na sua estrutura.

As imagens das membranas após a filtração da solução indicam depósitos de Acquapol C1 sobre a superfície da membrana. Estes depósitos podem ser mais bem visualizados nas membranas de MF (Figuras: 4.13b e 4.17b), pois nestes casos a quantidade de poros, para um mesmo aumento, diminui de modo perceptível. Observa-se também que houve um aumento da rugosidade, provavelmente devido aos depósitos sobre as membranas, quando se compara com as imagens das membranas novas.

Figura 4.13. Fotomicrografias da camada seletiva (topo) da membrana AC-0,2; (a) camada seletiva da membrana nova e (b) camada seletiva da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).

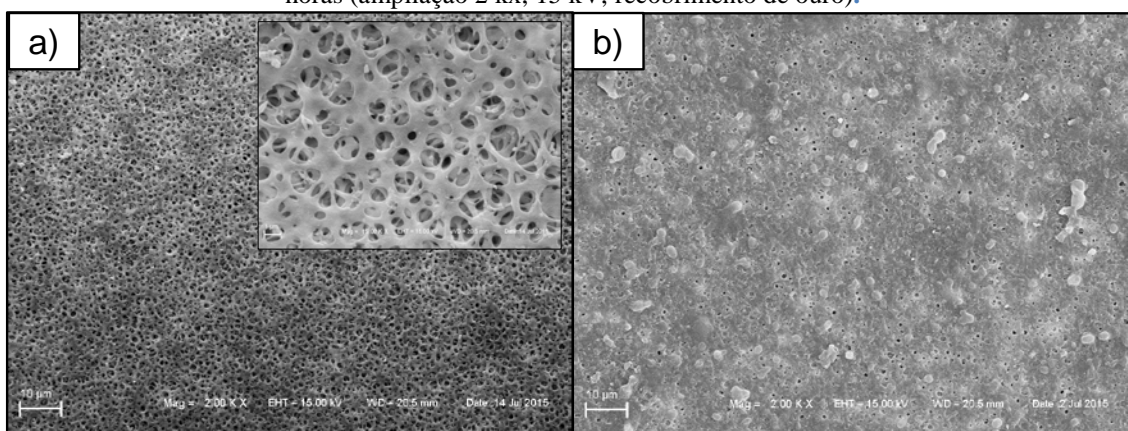


Figura 4.14. Fotomicrografias da camada seletiva da membrana AC-20; (a) camada seletiva da membrana nova e (b) camada seletiva da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).

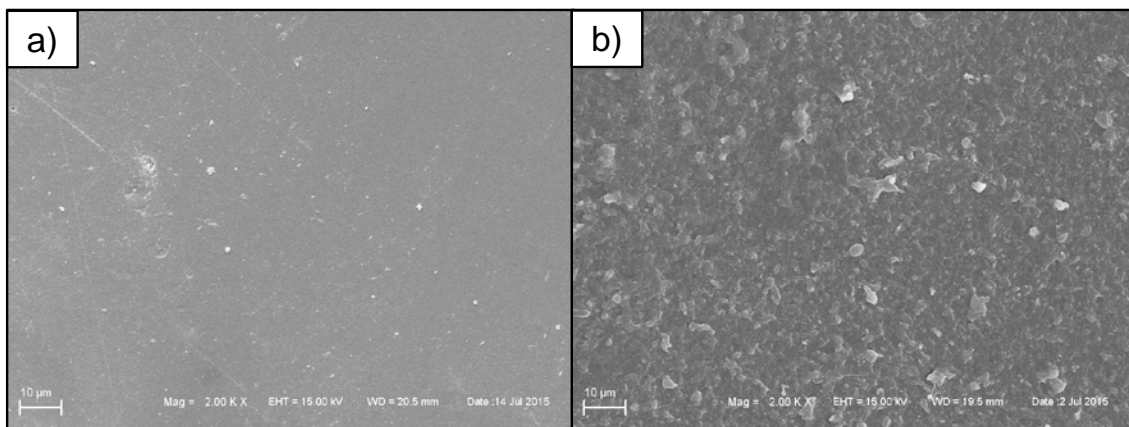


Figura 4.15. Fotomicrografias da camada seletiva da membrana PES-100; (a) camada seletiva da membrana nova e (b) camada seletiva da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).

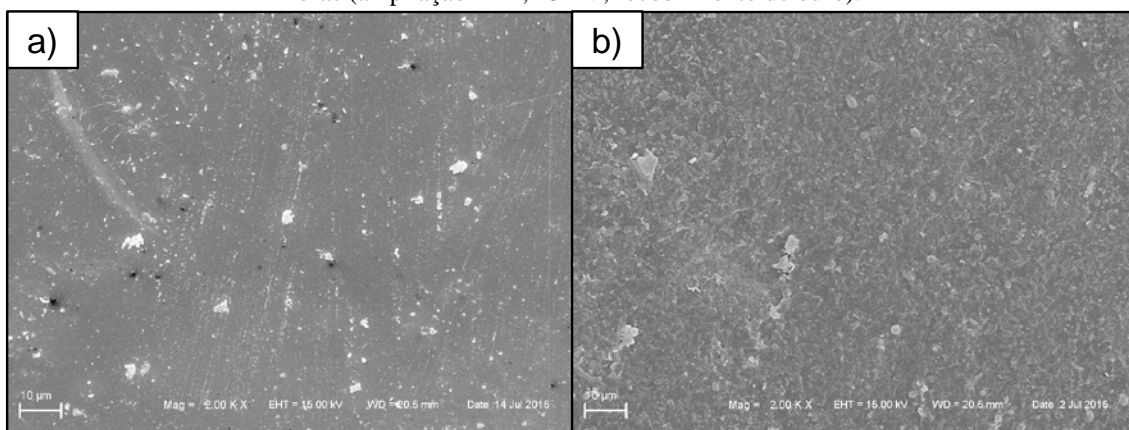


Figura 4.16. Fotomicrografias da camada seletiva da membrana PES-20; (a) camada seletiva da membrana nova e (b) camada seletiva da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).

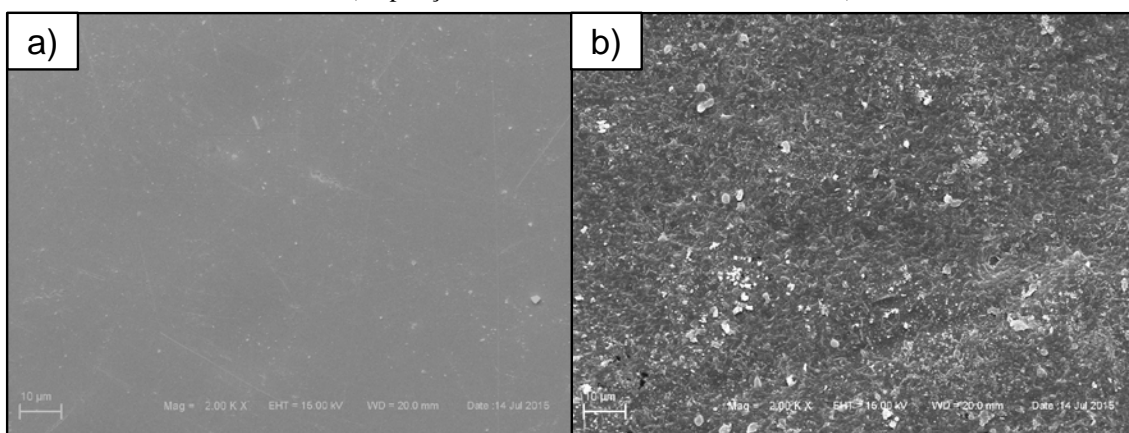


Figura 4.17. Fotomicrografias da camada seletiva da membrana PVDF-0,2; (a) camada seletiva da membrana nova e (b) camada seletiva da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).

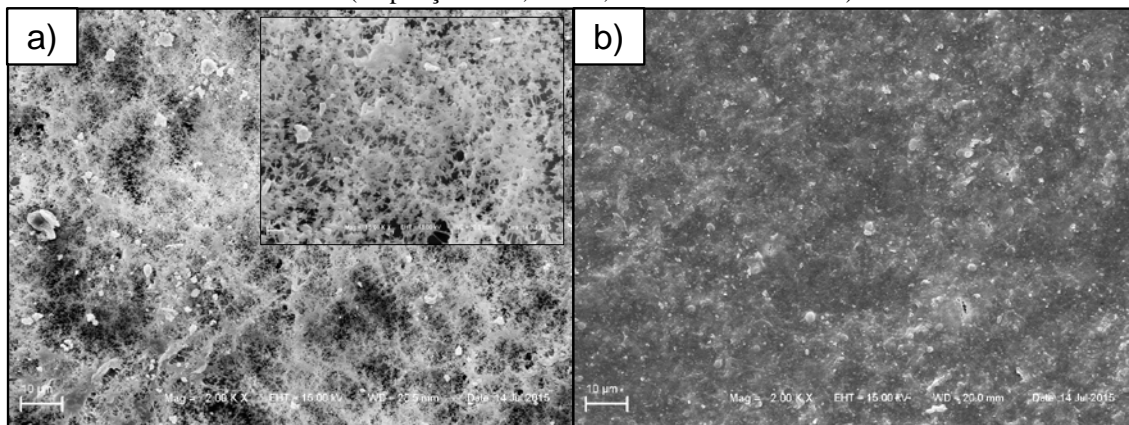
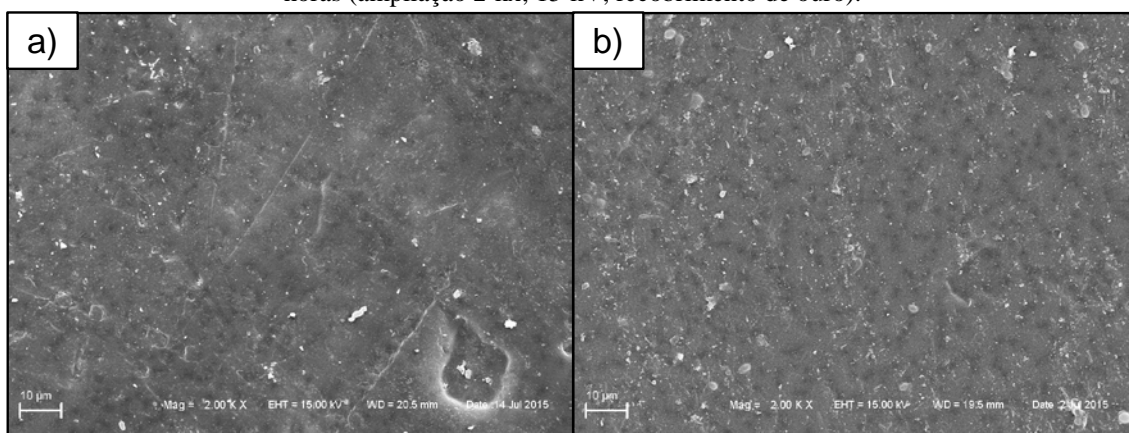


Figura 4.18. Fotomicrografias da camada seletiva da membrana PVDF-100; (a) camada seletiva da membrana nova e (b) camada seletiva da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).



As fotomicrografias da seção transversal, das membranas novas e após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas, podem ser visualizadas nas Figuras 4.19 a 4.24. Observa-se que, com exceção da membrana AC-0,2, todas as membranas apresentam um suporte de não-tecido na sua estrutura.

Nas Figuras 4.19a e 4.20a podem ser visualizadas as fotomicrografias de seção transversal das membranas AC-0,2 e AC-20. Ambas apresentam estruturas caracterizadas por uma camada esponjosa ao longo da espessura da membrana. A principal diferença entre as duas membranas é que a AC-20 possui uma camada de topo e suporte enquanto a AC-0,2 não possui, observa-se uma estrutura menos assimétrica, confirmando que os poros estão interconectados. Nas Figuras 4.19b e 4.20b, estão as

fotomicrografias das membranas após a filtração e conforme pode ser observado não é possível perceber modificações na estrutura interna das membranas devido ao contato com a solução Acquapol C1.

Figura 4.19. Fotomicrografias da seção transversal da membrana AC-0,2, sendo (a) seção transversal da membrana nova e (b) seção transversal da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15kV, recobrimento de ouro).

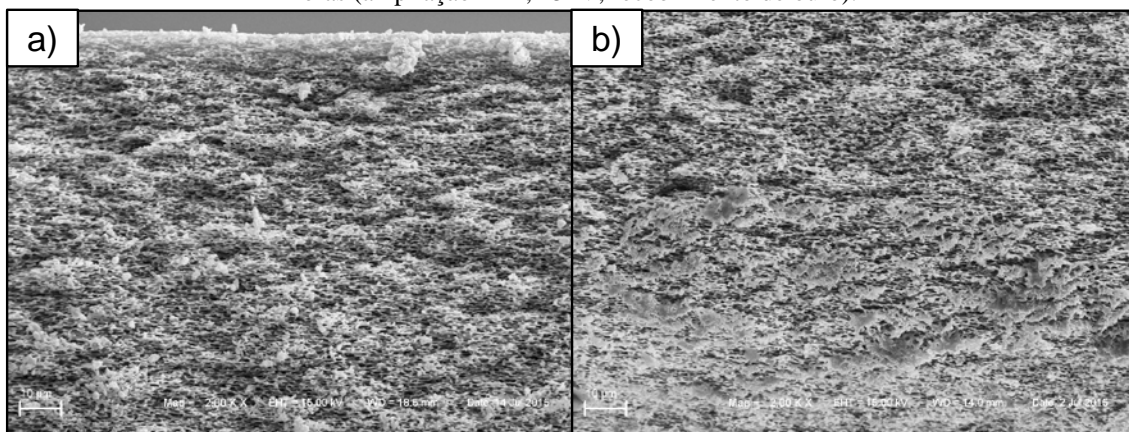
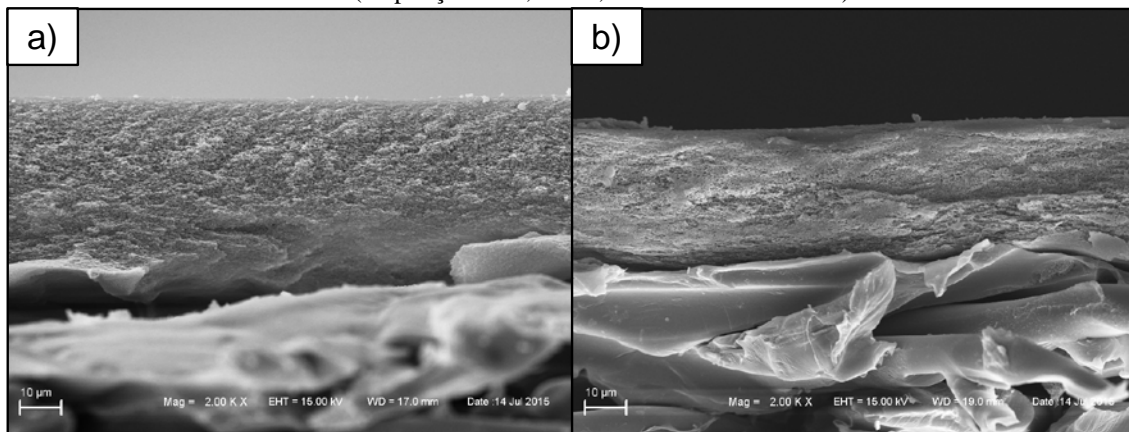


Figura 4.20. Fotomicrografias da seção transversal da membrana AC-20-AU; (a) seção transversal da membrana nova e (b) seção transversal da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15kV, recobrimento de ouro).



Nas Figuras 4.21a e 4.22a podem ser visualizadas as fotomicrografias de seção transversal das membranas PES-100 e PES-20. Ambas apresentam estruturas assimétricas semelhantes, caracterizadas por uma fina camada seletiva no topo e macrovazios em forma de dedos (*finger-like*) que se prolongam através da espessura da membrana. A principal diferença entre as duas membranas é que a PES-20 possui uma camada esponjosa com maior espessura do que a PES-100. Nas Figuras 4.21b e 4.22b, estão as fotomicrografias das membranas após a filtração e conforme pode ser

observado não é possível perceber modificações internas à membrana causadas pela solução Acquapol C1, no entanto, na camada superior ocorre um leve aumento da espessura da camada densa causada pelo depósito da solução Acquapol C1 na superfície.

Figura 4.21. Fotomicrografias da seção transversal da membrana PES-100; (a) seção transversal da membrana nova e (b) seção transversal da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).

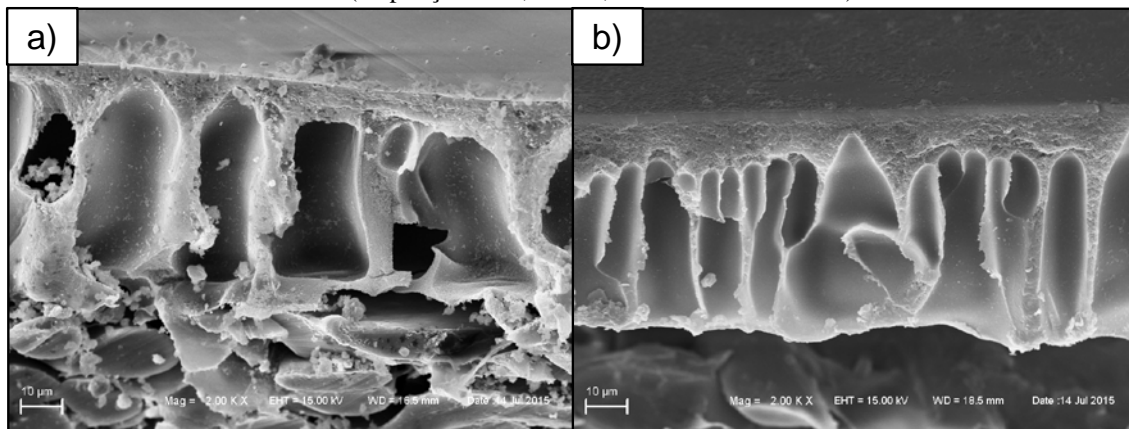
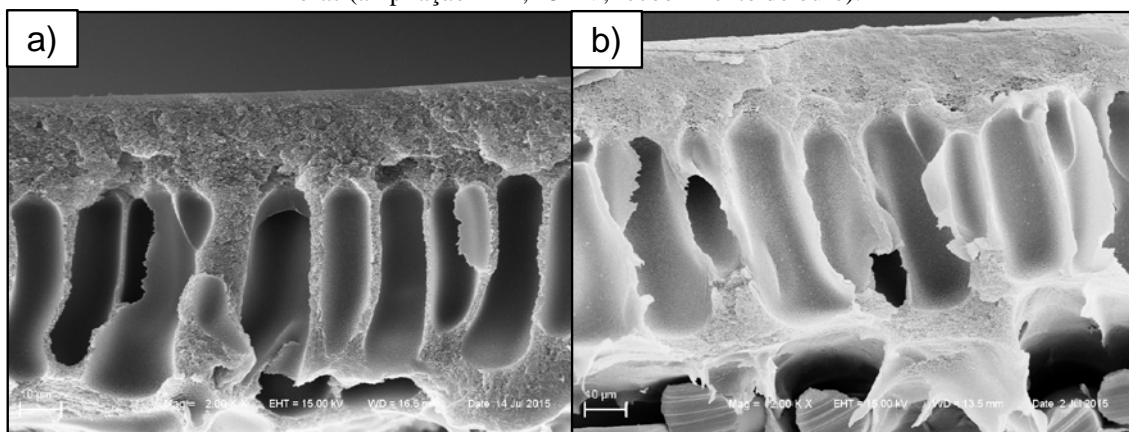


Figura 4.22. Fotomicrografias da seção transversal da membrana PES-20; (a) seção transversal da membrana nova e (b) seção transversal da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).



Nas Figuras 4.23a e 4.24a podem ser visualizadas as fotomicrografias de seção transversal das membranas PVDF-0,2 e PVDF-100. A membrana PVDF-0,2 apresenta estrutura assimétrica, caracterizada por uma estrutura ao longo da espessura de forma esponjosa e porosa. Enquanto a membrana PVDF-100 apresenta estrutura assimétrica, caracterizada por uma fina camada seletiva no topo e macrovazios em forma de dedos

(*finger-like*) logo abaixo da fina camada densa. Nas Figuras 4.23b e 4.24b, estão as fotomicrografias das membranas após a filtração e conforme pode ser observado não é possível perceber modificações internas à membrana causadas pela solução Acquapol C1, no entanto, na camada superior da membrana PVDF-0,2 ocorre um leve aumento da espessura da camada densa causada pelo depósito da solução Acquapol C1 na superfície. Romero-Dondiz et al. (2015) também conseguiram verificar através de MEV a formação de uma torta sobre as membranas, proveniente da permeação de uma solução sintética de efluentes de curtume.

Figura 4.23. Fotomicrografias da seção transversal da membrana PVDF-0,2; (a) seção transversal da membrana nova e (b) seção transversal da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).

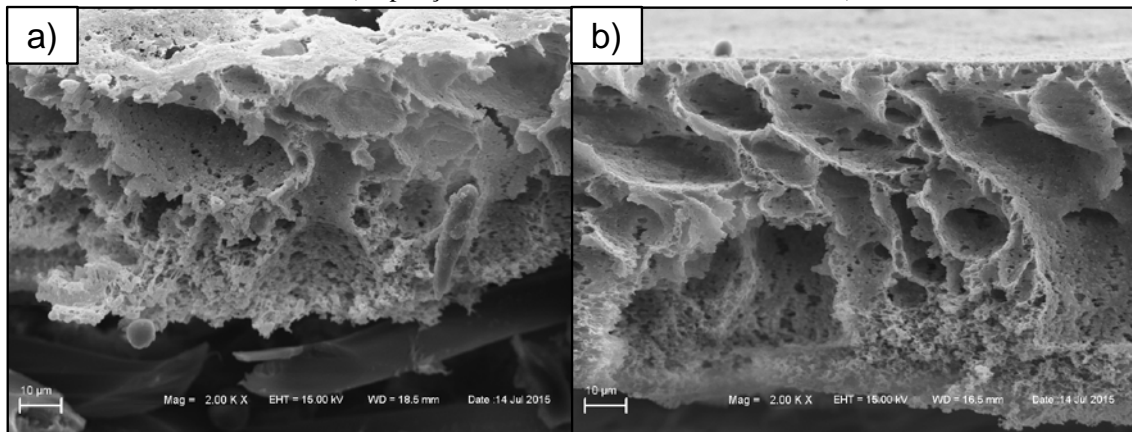
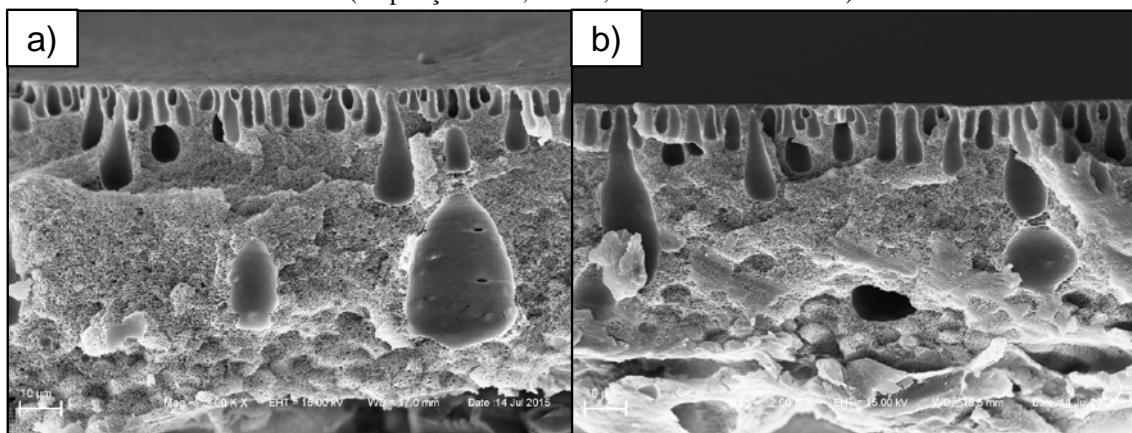


Figura 4.24. Fotomicrografias da seção transversal da membrana PVDF-100; (a) seção transversal da membrana nova e (b) seção transversal da membrana após a filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas (ampliação 2 kx; 15 kV, recobrimento de ouro).

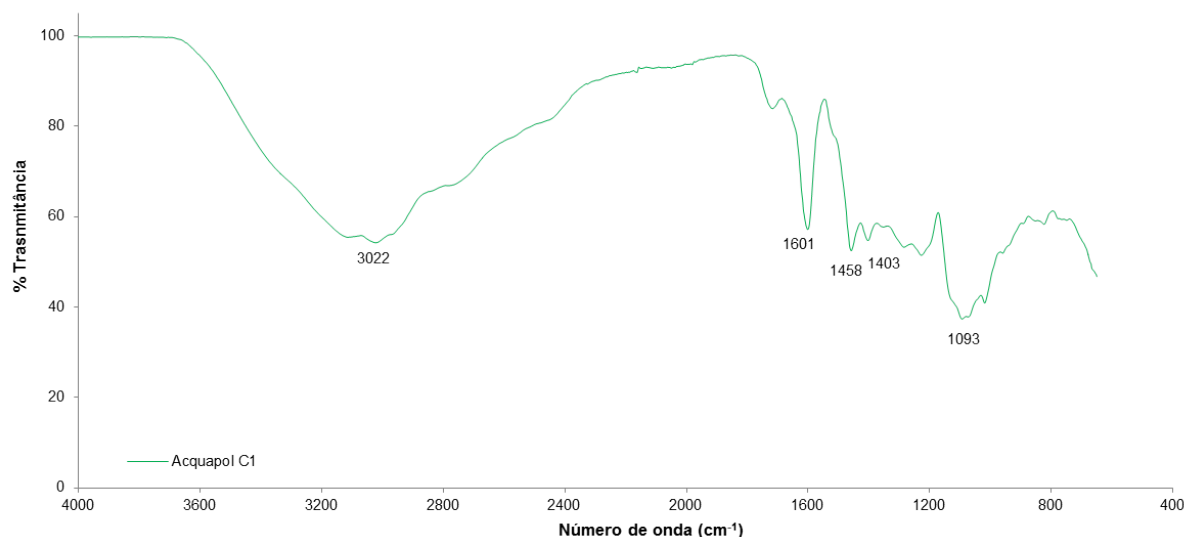


4.3.2 Estrutura química

O efeito da modificação das membranas após a filtração com a solução de Acquapol C1 também foi avaliado por ATR-FTIR. A seguir são apresentados os espectros de infravermelho das membranas antes e após a filtração com a solução de Acquapol C1.

Na Figura 4.25 é apresentado o espectro do coagulante Acquapol C1 utilizado para preparar a solução. É possível identificar a banda 3022 cm^{-1} característica da ligação O-H e as bandas de 1458 cm^{-1} e 1601 cm^{-1} características dos anéis aromáticos presentes na estrutura do tanino (GRASEL; FERRÃO; WOLF, 2016).

Figura 4.25. Espectros de infravermelho para o coagulante Acquapol C1 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).



Os espectros de infravermelho obtidos para as membranas de CA estão apresentados nas Figuras 4.26 e 4.27 e foram semelhantes aos encontrados na literatura para o mesmo tipo de material (BAPTISTA; BORGES; FERREIRA, 2010).

Avaliando os espectros antes da filtração para as membranas de CA, na região entre 3200 e 3600 cm^{-1} é possível identificar a banda característica atribuída às vibrações de distensão das ligações O-H. Em 2944 cm^{-1} , identificam-se as bandas características das vibrações de distensão das ligações C-H alifáticas. O grupo carbonila surge em 1740 - 1737 cm^{-1} , caracterizado pela banda referente às vibrações de distensão da ligação C=O. Em 1368 cm^{-1} está a banda relativa às deformações $-\text{CH}_3$, e a

1220 cm^{-1} a banda característica da distensão assimétrica da ligação C-O-C, típica dos ésteres. Por fim, a 1036-1035 cm^{-1} é identificada a vibração de distensão da ligação C-OH, característica dos álcoois primários presentes na estrutura da celulose.

Após a filtração com a solução de Acquapol C1, para as membranas de CA, a banda localizada na região 3200-3600 cm^{-1} é intensificada devido às ligações O-H presentes no tanino. Algumas bandas novas também são identificadas em 1642-1643 cm^{-1} e 1545-1547 cm^{-1} . Estas bandas podem indicar o depósito do Acquapol C1 sobre a superfície da membrana, pois de acordo com a literatura bandas entre 1650 e 1500 cm^{-1} podem ser atribuídas a anéis aromáticos, presentes na estrutura do tanino (ÖZACAR; SENGIL, 2003).

Figura 4.26. Espectros de infravermelho para a membrana AC-0,2 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).

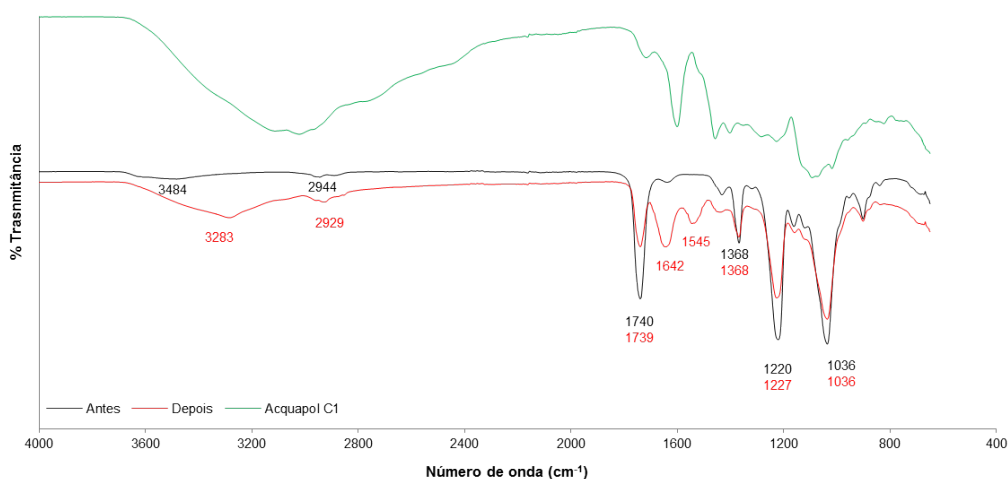
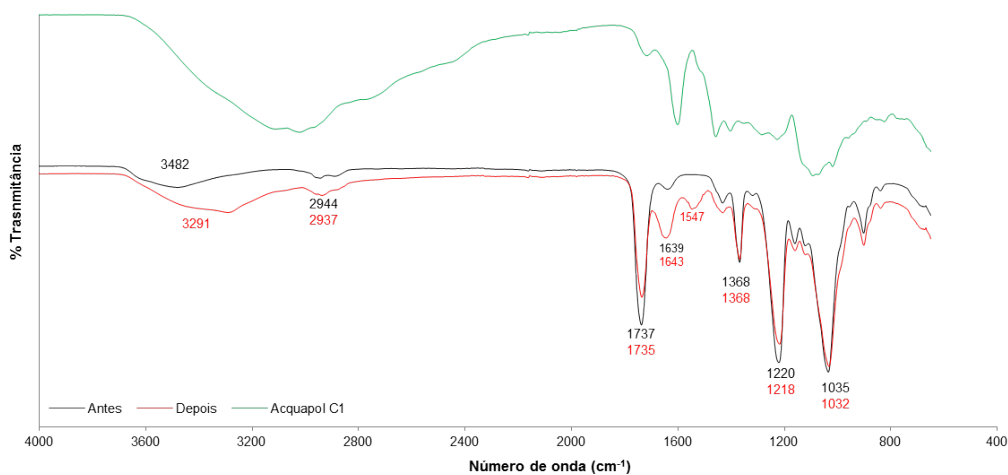


Figura 4.27. Espectros de infravermelho para a membrana AC-20 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).



Os espectros de infravermelho das membranas PES-100 e PES-20, antes e após a etapa de filtração, são apresentados nas Figuras 4.28 e 4.29, respectivamente. Os referidos espectros são semelhantes aos encontrados na literatura para membranas de PES (GHIGGI, 2014; RABILLER-BAUDRY et al., 2015).

Figura 4.28. Espectros de infravermelho para a membrana PES-100 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).

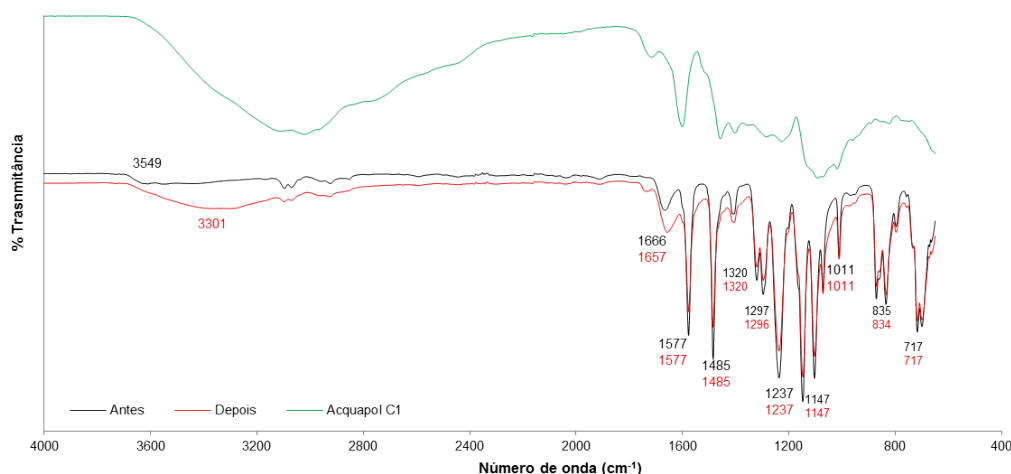
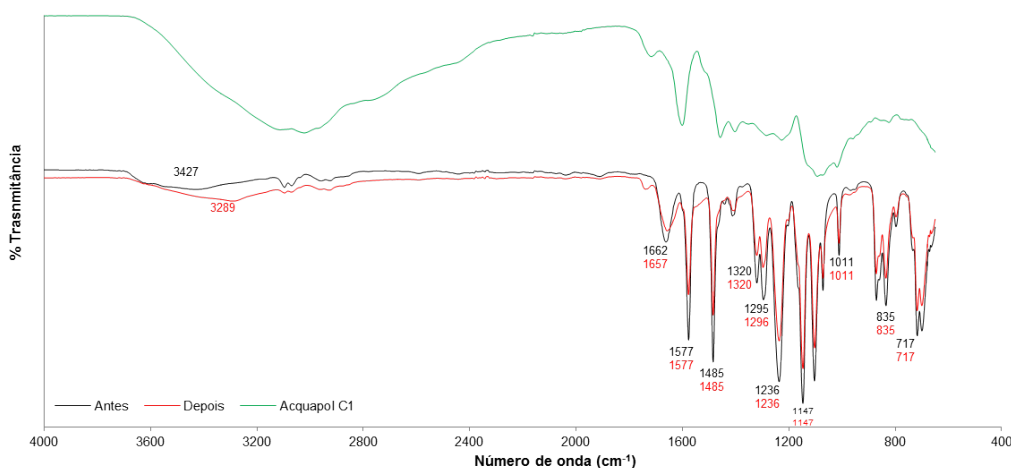


Figura 4.29. Espectros de infravermelho para a membrana PES-20 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).



Analisando os espectros antes da etapa de filtração para as membranas de PES, na região entre 3200 e 3600 cm^{-1} , é possível identificar a banda característica atribuída ao estiramento O-H das moléculas de água. Como as membranas de PES não possuem ligações O-H em suas estruturas, esta banda pode ser proveniente de falhas no processo de secagem da membrana antes da análise. As bandas referentes aos anéis aromáticos podem ser observadas em 835 cm^{-1} e 1011 cm^{-1} e são atribuídas à deformação C-H do

anel aromático parassubstituído. As bandas em 1485 cm^{-1} e 1577 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=C e as bandas na região entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-H. As bandas encontradas em 1147 , 1297 - 1295 e 1320 cm^{-1} são características do grupamento sulfona atribuído ao estiramento O=S=O e em 1237 - 1236 cm^{-1} do éter aromático atribuído ao estiramento C-O-C. A banda em 717 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C-S (GHIGGI, 2014).

Após a filtração com a solução, a banda localizada na região 3200 - 3600 cm^{-1} é intensificada devido às ligações O-H presentes no tanino. A banda em 1666 cm^{-1} é intensificada na membrana PES-100 e pode indicar o depósito do Acquapol C1 sobre a superfície da membrana.

Os espectros de infravermelho da membrana PVDF-0,2 e da membrana PVDF-100, antes e depois da etapa de filtração, são apresentados na Figuras 4.30 e 4.31, respectivamente. Os referidos espectros são semelhantes aos encontrados na literatura para membranas de PVDF (HUANG et al., 2015).

Analisando os espectros antes da filtração para as membranas de PVDF, é possível identificar bandas características do material em 1400 cm^{-1} , 1169 - 1171 cm^{-1} e 876 cm^{-1} atribuídas às ligações $-\text{CH}_2$, $-\text{CF}_2$ e C-C, respetivamente (JU; WANG; WANG, 2015). Também é possível identificar as bandas em 839 cm^{-1} e 1274 - 1275 cm^{-1} características da fase β do material da membrana que é responsável pelas suas propriedades químicas.

Figura 4.30. Espectros de infravermelho para a membrana PVDF-0,2 (resolução 4 cm^{-1} ; nº de scans=16).

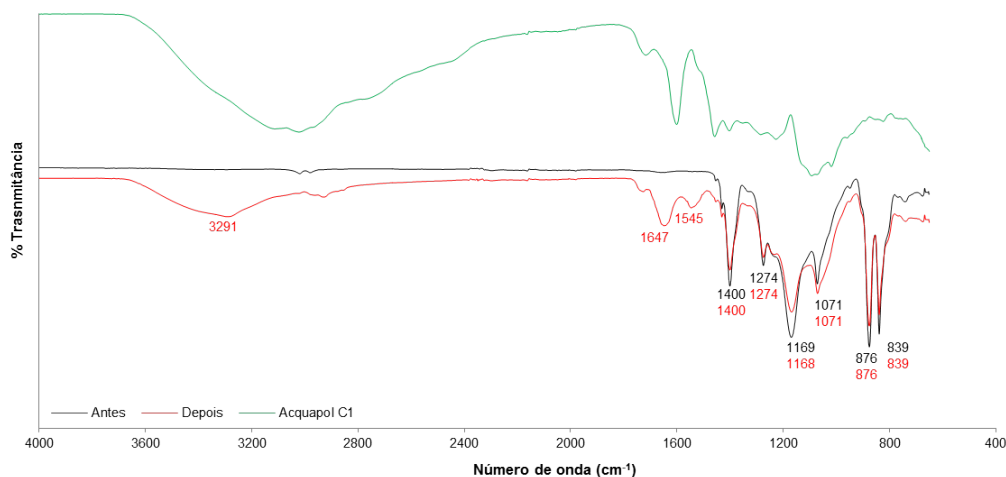
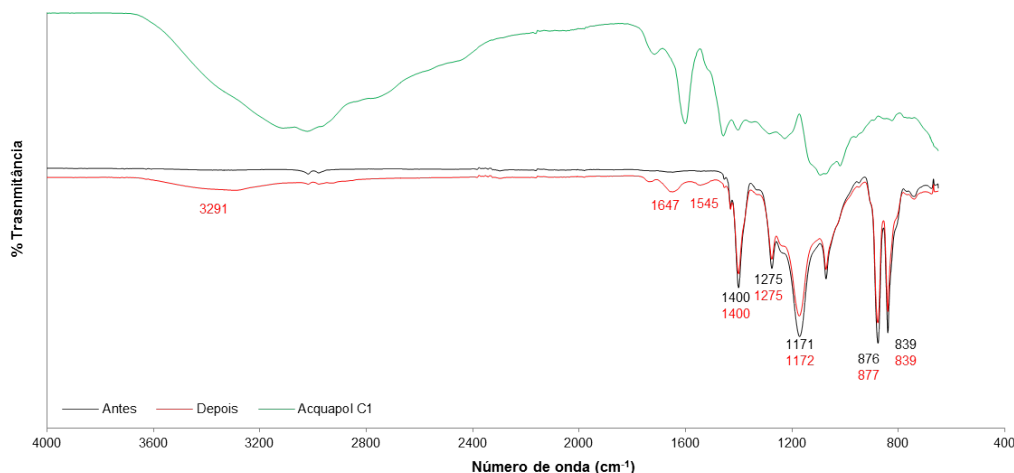


Figura 4.31. Espectros de infravermelho para a membrana PVDF-100 (resolução 4 cm^{-1} ; n° de scans=16).

Após a filtração, a banda localizada na região $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ é intensificada devido às ligações O-H presentes no tanino. Algumas bandas novas também são identificadas em 1647 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} , que podem indicar o depósito do Acquapol C1 sobre a superfície da membrana.

As análises de ATR-FTIR indicam que houve interação entre as membranas e a solução de Acquapol C1, corroborando, desta forma, com os resultados obtidos nas demais análises realizadas nas membranas estudadas.

4.3.3 Caráter hidrofílico

O caráter hidrofílico das membranas comerciais foi avaliado através da medição do ângulo de contato utilizando a técnica da gota séssil. Nas Figuras 4.32 a 4.37 são apresentados os valores dos ângulos de contato obtidos para as membranas limpas em função do tempo. Estabeleceu-se um tempo de 90 segundos para todas as análises, pois conforme estudos apresentados por Baek et al. (2012) o tempo de medição tem um forte efeito sobre o valor do ângulo de contato.

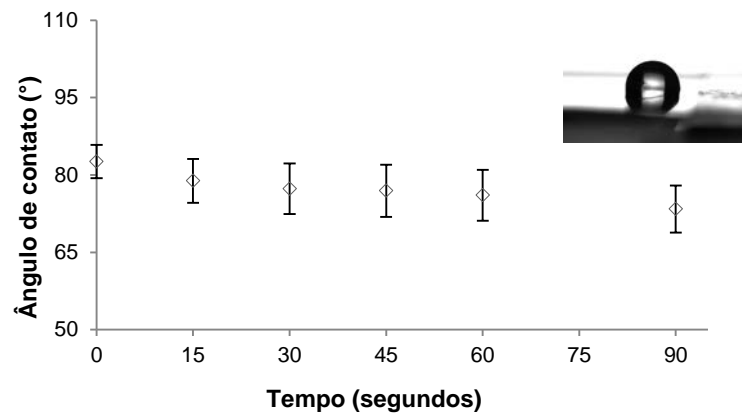
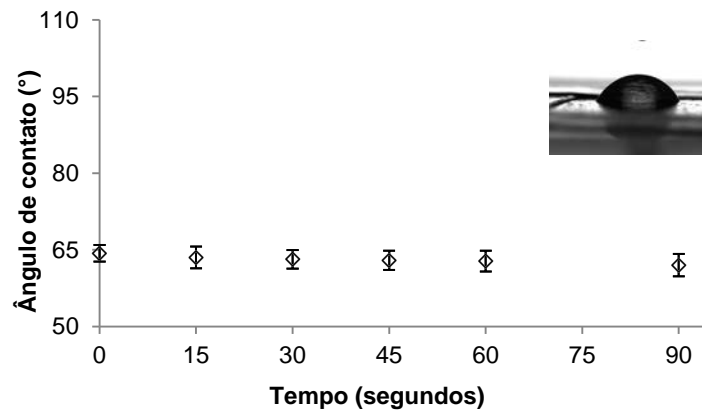
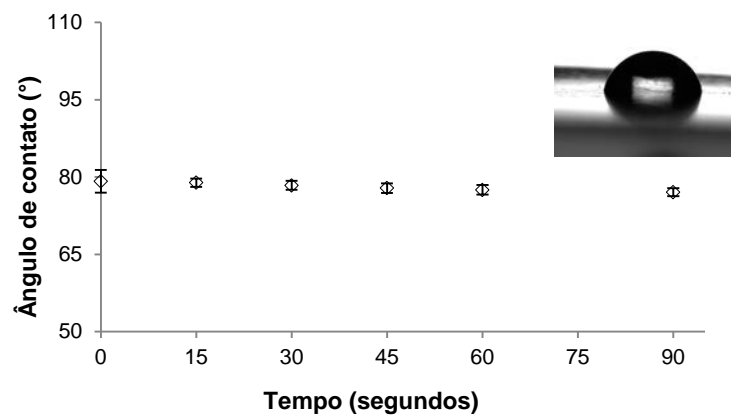
Figura 4.32. Ângulo de contato para a membrana AC-0,2 em função do tempo.**Figura 4.33.** Ângulo de contato para a membrana AC-20 em função do tempo.**Figura 4.34.** Ângulo de contato para a membrana PES-100 em função do tempo.

Figura 4.35. Ângulo de contato para a membrana PES-20 em função do tempo.

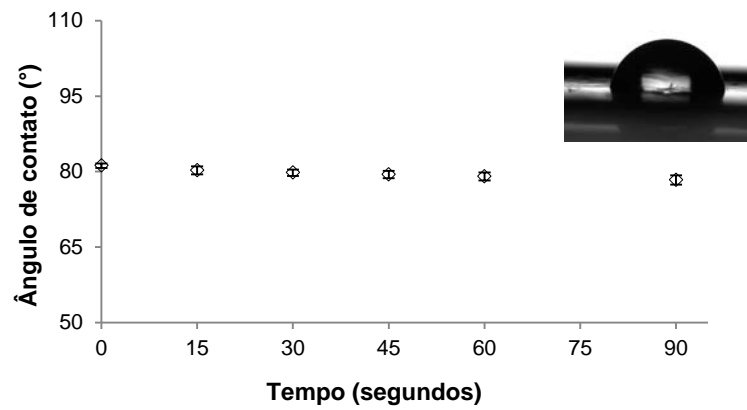


Figura 4.36. Ângulo de contato para a membrana PVDF-0,2 em função do tempo.

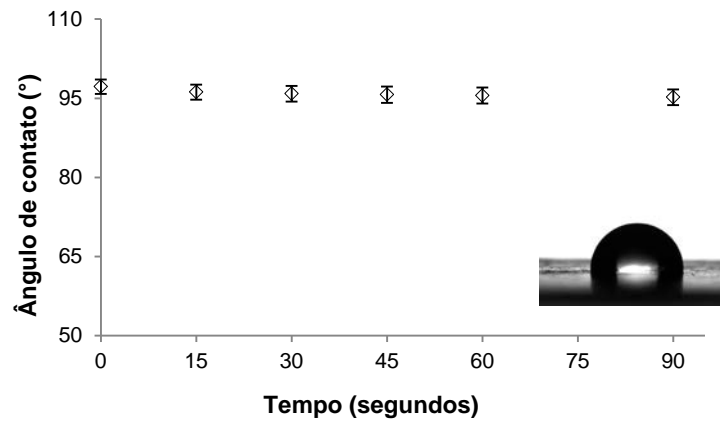
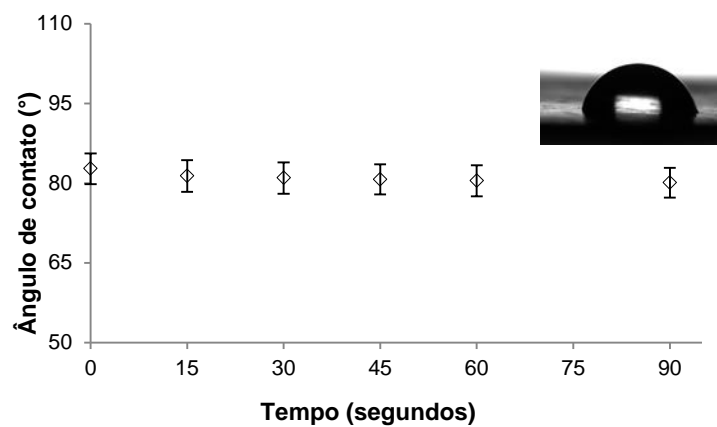


Figura 4.37. Ângulo de contato para a membrana PVDF-100 em função do tempo.



Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores médios e o desvio padrão obtidos, após o tempo de 90 segundos em cada membrana estudada.

Tabela 4.5. Valores do ângulo de contato médio no tempo de 90 segundos para as membranas estudadas.

CÓDIGO DA MEMBRANA	ÂNGULO DE CONTATO (°)
AC-0,2	73,4 ±4,6
AC-20	62 ±2,2
PES-100	77 ±0,8
PES-20	78,3 ±0,9
PVDF-0,2	95,2 ±1,5
PVDF-100	80,1 ±2,8

De acordo com os resultados apresentados nas figuras anteriores e na Tabela 4.5 é possível verificar que a membrana AC-20 é a mais hidrofílica, seguido das membranas AC-0,2, PES-100, PES-20, PVDF-100 que apresentam valores de ângulos de contato intermediários, e por fim a membrana PVDF-0,2 é a mais hidrofóbica das membranas estudadas.

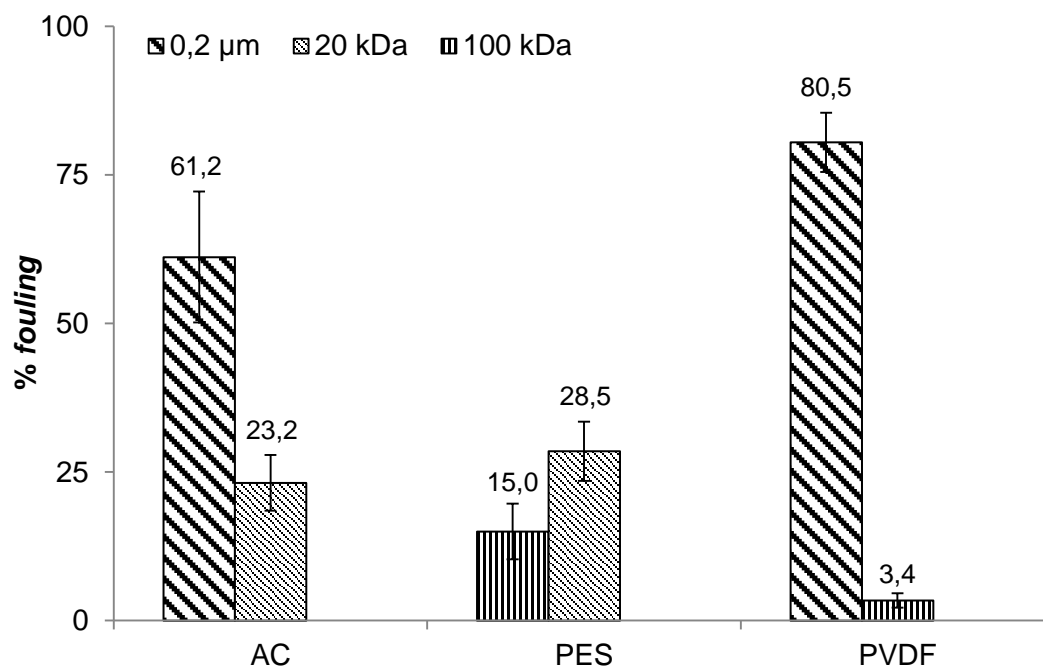
Zhang, Wahlgren e Sivik (1989) encontraram valores de ângulo de contato semelhantes para uma membrana de acetato de celulose de 20 kDa. Du et al. (2009) encontraram para uma membrana de PVDF, com massa molar de corte de 120 kDa, valores semelhantes aos encontrados para a membrana PVDF-100 e Xi et al. (2009) encontraram para uma membrana de PVDF de 0,2 µm valores semelhantes aos encontrados para a membrana PVDF-0,2.

Os resultados obtidos nesta etapa serão utilizados na seção seguinte para explicar a tendência ao *fouling* das membranas ocasionado pela filtração da solução de Acquapol C1.

4.4 Avaliação do percentual de *fouling*

Com os valores da permeância à água, inicial e depois da filtração da solução de Acquapol C1 por 4 horas, foi possível calcular o percentual de *fouling* de cada uma das membranas estudadas. Na Figura 4.38 estão apresentados estes resultados.

Figura 4.38. Gráfico comparativo dos percentuais de *fouling* obtidos para as membranas estudadas, em função do tamanho dos poros e do material.



Comparando as membranas fabricadas com o mesmo material, a membrana AC-0,2 apresentou um percentual de *fouling* mais elevado do que a membrana AC-20. Esta diferença pode estar relacionada com as características de cada membrana. A membrana AC-20 é mais hidrofílica que a membrana AC-0,2, e apresenta uma morfologia superficial menos porosa. Desta maneira é possível que se forme uma torta sobre a superfície da membrana impedindo que o Acquapol C1 fique retido no interior da mesma. Avaliando o ATR-FTIR das duas membranas de CA, verifica-se que as bandas características do coagulante Acquapol C1 para a membrana AC-20 são menos intensas após a filtração, indicando uma menor incrustação sobre sua superfície.

Já com as membranas de PES, a PES-20 apresentou um percentual de *fouling* mais elevado que a PES-100. Esta diferença pode ser causada pela diferença na massa molar de corte das membranas, uma vez que a membrana com massa molar maior permeia mais que a membrana com massa molar menor. No entanto, não é possível atribuir esta diferença ao caráter hidrofílico e/ou à morfologia das membranas, uma vez que as duas possuem a mesma faixa de variação para o ângulo de contato e uma estrutura de seção transversal muito semelhante.

Com as membranas de PVDF, a PVDF-0,2 apresentou um percentual de *fouling* mais elevado que a PVDF-100. Esta diferença pode ser atribuída ao caráter hidrofílico das membranas, já que a membrana PVDF-100 é mais hidrofílica e segundo Cheryan (1998) membranas hidrofílicas minimizam a formação de *fouling*. Esta diferença também pode estar atrelada as morfologias distintas das duas membranas, sendo que a membrana de MF é mais porosa e permite que a solução fique retida internamente nos poros da membrana. A membrana de UF é mais densa e tende a formar uma torta sobre a camada seletiva auxiliando no processo de filtração. Avaliando o ATR-FTIR das duas membranas de PVDF, verifica-se que as bandas características do coagulante Acquapol C1 para a membrana PVDF-100 apresentam uma intensidade menor após a filtração, indicando uma menor incrustação sobre sua superfície.

Comparando as membranas com mesma massa molar de corte ou mesmo tamanho de poro nominal, a membrana AC-0,2 apresentou um percentual de *fouling* menor que a membrana PVDF-0,2. Esta diferença pode ser atribuída ao caráter hidrofílico das membranas, sendo que a membrana AC-0,2 é mais hidrofílica que a membrana PVDF-0,2. Quanto à morfologia, ambas as membranas apresentaram poros em sua estrutura e ficaram com deposição de solução sobre a sua camada seletiva como mostraram as fotomicrografias.

Nas membranas com massa molar de corte de 20 kDa, ambas as membranas estudadas AC-20 e PES-20 apresentaram percentuais de *fouling* semelhantes. Este resultado pode estar relacionado com as características morfológicas das membranas, já que quanto ao caráter hidrofílico, a membrana AC-20 é mais hidrofílica que a PES-20.

Com as membranas de massa molar de corte de 100 kDa, a membrana PES-100 apresentou um percentual de *fouling* maior que a membrana PVDF-100. No entanto, não é possível atribuir esta diferença à hidrofilicidade, uma vez que as duas membranas apresentam faixa de variação semelhante. Esta diferença pode estar relacionada à diferença na estrutura das membranas, sendo que a membrana PVDF-100 possui macrovazios próximos à camada seletiva, enquanto a membrana PES-100 possui macrovazios ao longo da espessura da membrana.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir, de forma geral, que as interações entre a solução e as membranas são de natureza complexa, visto que não foi possível estabelecer uma relação entre o material e o tamanho dos poros para avaliar a propensão ao *fouling*. Neste trabalho a membrana de PVDF com massa molar de corte 100 kDa apresentou a menor tendência ao *fouling* e baixos valores de fluxo permeado, sendo assim a mais indicada para processos de tratamento de águas que utilizam coagulantes derivados de taninos. Contudo, recomenda-se que mais estudos sejam realizados tendo em vista a aplicação deste tipo de coagulante no tratamento de águas, uma vez que o processo real é muito mais complexo e as interações entre os diversos componentes da solução e a membrana devem ser avaliados. Além disso, é importante ressaltar que neste trabalho foi utilizada uma concentração “residual” de coagulante muito maior do que a prevista em processos de tratamento de água e salienta-se a importância da realização de testes de jarro para a determinação adequada da dosagem de coagulante de modo que a concentração residual seja mínima.

As conclusões específicas que podem ser delineadas a partir dos resultados obtidos nos experimentos de filtração da solução Acquapol C1 são citadas a seguir.

- As membranas fabricadas com o mesmo material e com tamanho de poro nominal ou massa molar de corte maior, apresentaram valores de permeância hidráulica mais elevada.
- No teste de permeação da solução Acquapol C1, primeira etapa, determinou-se a pressão onde o fluxo permeado está abaixo do fluxo crítico e o valor encontrado foi de 0,5 bar para as membranas de MF e 2,0 bar para as membranas de UF. Essa pressão foi utilizada nos experimentos de filtração de longa duração.

-
- Em todos os experimentos de filtração da solução Acquapol C1 por MF e UF, segunda etapa, o fluxo permeado diminuiu com o tempo de operação devido aos fenômenos de polarização por concentração e *fouling*.
 - O fluxo permeado das membranas, após 4 horas de filtração, decresceu na seguinte ordem (PVDF-0,2 - AC-20) > PES-100 > (PES-20 - PVDF-100 - AC-0,2).
 - A permeabilidade das membranas após a filtração com a solução Acquapol C1 por 4 horas diminuiu para todas as membranas, devido aos fenômenos de polarização por concentração e *fouling*.
 - Pela análise de MEV, foram observados poros na camada superficial nas membranas AC-0,2 e PVDF-0,2. Já nas membranas AC-20, PES-20, PES-100 e PVDF-100 não foi possível observar poros com a ampliação utilizada.
 - A presença da solução de Acquapol C1 na superfície da membrana foi confirmada pelas análises de ATR-FTIR, uma vez que foi possível identificar no espectro das membranas, após a filtração, bandas novas ou mais intensas do que na membrana limpa.
 - Pela análise de ângulo de contato, foi possível verificar que a membrana AC-20 é a mais hidrofílica com um ângulo médio de $62^\circ \pm 2,2$, seguido das membranas AC-0,2, PES-100, PES-20, PVDF-100 e PVDF-0,2 com ângulos médios de contato de $73,4^\circ \pm 4,6$, $77^\circ \pm 0,8$, $78,3^\circ \pm 0,9$, $80,1^\circ \pm 2,8$ e $95,2^\circ \pm 1,5$, respectivamente.
 - O percentual de *fouling*, calculado através da permeância hidráulica das membranas, decresceu na seguinte ordem PVDF-0,2 > AC-0,2 > (PES-20 - AC-20 - PES-100) > PVDF-100, sendo a membrana PVDF-100 a que apresentou menor percentual de *fouling*.
 - Comparando as membranas fabricadas com mesmo material, a membrana AC-0,2 apresentou um percentual de *fouling* mais elevado do que a membrana AC-20, a PES-20 apresentou um percentual de *fouling* mais elevado que a PES-100 e a PVDF-0,2 apresentou um percentual de *fouling* mais elevado que a PVDF-100.

- Comparando as membranas com mesma massa molar de corte ou mesmo tamanho de poro nominal, a membrana AC-0,2 apresentou um percentual de *fouling* menos elevado que a membrana PVDF-0,2, a AC-20 apresentou um percentual de *fouling* semelhante a membrana PES-20 e a membrana PES-100 apresentou um percentual de *fouling* mais elevado que a membrana PVDF-100.
- A membrana PVDF-100 apresentou o menor percentual de *fouling* e o menor fluxo durante a filtração da solução Acquapol C1 por 4 horas. No entanto, durante a filtração foi a membrana que manteve o fluxo de permeado mais estável com o decorrer do tempo.
- A membrana PVDF-0,2 apresentou o maior percentual de *fouling* e um fluxo de permeado intermediário durante a filtração da solução Acquapol C1 por 4 horas, no entanto, durante a filtração foi a membrana que manteve o fluxo de permeado mais instável com o decorrer do tempo.

As sugestões para trabalhos futuros de acordo com os resultados obtidos, as dificuldades encontradas e as possíveis fontes de erro neste trabalho, são citadas a seguir.

- Mudança das condições operacionais durante o experimento para minimizar o *fouling*, como redução da pressão transmembrana e modificações na velocidade de escoamento.
- Utilizar um rotâmetro para controlar a vazão e, conseqüentemente, a velocidade de escoamento do processo, eliminando as fontes de erro desta medição^[1].
- Utilizar membranas fabricadas com outros materiais e com outras MMC, juntamente com outros tipos de coagulantes.
- Utilizar modelos matemáticos para caracterizar os tipos de *fouling* ocorridos.
- Caracterizar os poros das membranas, por microscopia eletrônica de transmissão (MET), por porosimetria e por distribuição de tamanhos de poro.

^[1] rotâmetros também apresentam erros e são sensíveis à mudança das características da corrente de alimentação, além disso, em um processo real teríamos uma mistura sólido líquido.

- Caracterizar o ângulo de contato por outra técnica, por exemplo, método da bolha cativa.
- Avaliar e quantificar o residual de tanino no permeado.
- Caracterizar a rugosidade da superfície por microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*).

Referências Bibliográficas

ARÉVALO, J. et al. Wastewater reuse after treatment by MBR. Microfiltration or ultrafiltration? **Desalination**, v. 299, p. 22–27, 2012.

BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R. W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1-2, p. 42–69, 2006.

BAEK, Y. et al. Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study. **Desalination**, v. 303, p. 23–28, 2012.

BAPTISTA, A. C.; BORGES, J. P.; FERREIRA, I. Produção de biobaterias a partir de membranas obtidas pela técnica de electrofiação. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 22, n. 1/2, p. 2–13, 2010.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers , Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2008.

CASSINI, A. S. **Estudo de processos alternativos no pré-tratamento de efluentes provenientes da produção de isolados protéticos**. 2008. 179f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre-RS.

CETESB. **O problema da escassez de água no mundo**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/Águas-Superficiais/37-O-Problema-da-Escassez-de-Água--no-Mundo>>. Acesso em: 15 set. 2014.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration: Handbook**. 2^a. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 1998.

CHESTERS, S. P. et al. The safe use of cationic flocculants with reverse osmosis membranes. **Desalination and Water Treatment**, v. 6, n. 1-3, p. 144–151, 2009.

CHOO, K. H.; CHOI, S. J.; HWANG, E. D. Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system. **Desalination**, v. 202, n. 1-3, p. 262–270, 2007.

CORONATO, M.; IMERCIO, A.; GERMANO, F. **O Brasil pede água**. Disponível em: <epoca.globo.com/tempo/noticia/2014/03/o-brasil-pede-baguab.html>. Acesso em: 15 set. 2014.

CROZES, G.; ANSELME, C.; MALLEVIALLE, J. Effect of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 84, n. 1-2, p. 61–77, 1993.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2^a. ed. São Carlos: RiMA, 2005.

DRIOLI, E.; GIORNO, L. **Comprehensive Membrane Science and Engineering**. 1. ed. Oxford: Elsevier B.V., 2010.

DU, J. R. et al. Modification of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly(vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment. **Water Research**, v. 43, n. 18, p. 4559–4568, 2009.

FANG, H. H. P.; SHI, X. Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge. **Journal of Membrane Science**, v. 264, n. 1-2, p. 161–166, 2005.

GHIGGI, F. F. **Preparo e caracterização de membranas de ultrafiltração de polietersulfona/ftaloilquitosana com propriedade antifouling**. 2014. 111f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

HABERT, C. A.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HUANG, H.; SCHWAB, K. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: A review. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 9, p. 3011–3019, 2009.

HUANG, X. et al. Treatment of oily waste water by PVP grafted PVDF ultrafiltration membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 421–429, 2015.

JONG, E. V. DE et al. Taninos: Novas tendências no tratamento para água de abastecimento. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 12, n. 1, p. 17, 1999.

JORGE, F. C. et al. Aplicações para cascas de árvores e para extractos taninosos: Uma revisão. **Silva Lusitana**, v. 9, n. 2, p. 225–236, 2001.

JU, J.; WANG, T.; WANG, Q. Superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membranes via plasma-induced surface PEGDA for effective separation of oil-in-water emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 481, p. 151–157, 2015.

KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSURA, T. **Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy**. Germany: Springer, 2008.

KIM, S. H. et al. Role of coagulation in membrane filtration of wastewater for reuse. **Desalination**, v. 173, n. 3, p. 301–307, 2005.

KIMURA, K.; TANAKA, K.; WATANABE, Y. Microfiltration of different surface waters with/without coagulation: Clear correlations between membrane fouling and hydrophilic biopolymers. **Water Research**, v. 49, p. 434–443, 2014.

KONRADT-MORAES, L. C. **Estudo dos processos de coagulação e floculação seguidos de filtração com membranas para a obtenção de água potável**. 2009. 205f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR.

LEME, F. P. **Teoria e técnicas de tratamento de água**. 2^a. ed. Rio de Janeiro: ABES, 1990.

LI, K. et al. Control of natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane by adsorption pretreatment: Comparison of mesoporous adsorbent resin and powdered activated carbon. **Journal of Membrane Science**, v. 471, p. 94–102, 2014.

LUJÁN-FACUNDO, M. J. et al. Evaluation of cleaning efficiency of ultrafiltration membranes fouled by BSA using FTIR–ATR as a tool. **Journal of Food Engineering**, v. 163, p. 1–8, 2015.

MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P. E.; WIESNER, M. R. **Water Treatment Membrane Processes**. 1. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1996.

MANGRICH, A. S. et al. Química verde no tratamento de águas: Uso de coagulante derivado de tanino da *Acacia mearnsii*. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 2–15, 2013.

MÄNTTÄRI, M.; VIITIKKO, K.; NYSTRÖM, M. Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. **Journal of Membrane Science**, v. 272, n. 1-2, p. 152–160, 2006.

MIERZWA, J. C. et al. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: Avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 78–87, 2008.

MONTEIRO, D. T. et al. **Tratamento de água por coagulação/floculação/filtração com membranas, utilizando o coagulante natural quitosana**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 8. 2009. Uberlândia. **Anais eletrônicos...**Uberlândia: 2009. Disponível em: <<http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/102621361.pdf>>. Acesso em 10 set. 2014.

MOREIRA, J. C.; GONÇALVES, E. S.; BERETTA, M. Contaminantes Emergentes. **Revista de química industrial**, v. 738, p. 4–13, 2013.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2^a. ed. Dordrecht: Academic Publishers, 1996.

NAKATSUKA, S.; NAKATE, I.; MIYANO, T. Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. **Desalination**, v. 106, n. 1-3, p. 55–61, 1996.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. **Membrane separations technology: Principles and applications**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1995.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Effect of Tannins on phosphate removal using alum. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 27, n. 4, p. 227–236, 2003.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com turbidez elevada**. 2001. 233f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Paulo - SP.

PIVELI, R. P. **Qualidade das águas e poluição: Aspectos físico-químicos - Aula 3**. Disponível em: <http://www.academia.edu/6833624/CURSO_QUALIDADE_DAS_AGUAS_E_POLUICAO_ASPECTOS_FISICO-QUIMICOS_>. Acesso em: 10 set. 2014.

RABILLER-BAUDRY, M. et al. Evidencing the chemical degradation of a hydrophilized PES ultrafiltration membrane despite protein fouling. **Separation and Purification Technology**, v. 147, p. 62–81, 2015.

RIPPEL, E. C. et al. **Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto - SAMAE - Apostila: Operador de estação de tratamento de água e esgoto**. Disponível em: <[http://www.samaecaxias.com.br/documents/50537/0/Apostila Operador ETAE.pdf](http://www.samaecaxias.com.br/documents/50537/0/Apostila%20Operador%20ETAE.pdf)>. Acesso em: 15 set. 2015.

ROMERO-DONDIZ, E. M. et al. Removal of vegetable tannins to recover water in the leather industry by ultrafiltration polymeric membranes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, n. June, p. 727–735, 2015.

RUSHTON, A.; WARD, A. S.; HOLDICH, R. G. **Solid-Liquid Filtration and Separation Technology: An Introduction**. Nova York: Wiley-VCH, 1996.

SHON, H. K. et al. Is semi-flocculation effective as pretreatment to ultrafiltration in wastewater treatment? **Water Research**, v. 39, n. 1, p. 147–153, 2005.

SILVA, F. J. A. DA; SOUZA, L. M. M. DE; MAGALHÃES, S. L. **Uso potencial de biopolímeros de origem vegetal na descolorização de efluente têxtil índigo**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22. 2003. Joinville.

SILVA, M. K. DA. **Biorreatores com Membranas : Uma Alternativa para o Tratamento de Efluentes**. 2009. 196f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química , Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre - RS.

SILVA, T. S. S. DA. **Estudo de tratabilidade físico -química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto**. 1999. 87f. Dissertação (Mestrado) - Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro - RJ.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2007.

SOUZA, R. C. **Tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar para fins de reúso**. 2012. 118f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3^a. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. 1^a. ed. England: Wiley, 2004.

TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água, esgoto e água de reúso**. São Paulo: ABES, 2001.

VAZ, L. G. DE L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia**. 2009. 83f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo - PR.

WANG, J.; PAN, S.; LUO, D. Characterization of cake layer structure on the microfiltration membrane permeability by iron pre-coagulation. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 2, p. 308–315, 2013.

WOO, Y. C. et al. Characteristics of membrane fouling by consecutive chemical cleaning in pressurized ultrafiltration as pre-treatment of seawater desalination. **Desalination**, v. 369, p. 51–61, 2015.

XI, Z. Y. et al. A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine). **Journal of Membrane Science**, v. 327, n. 1-2, p. 244–253, 2009.

XU, Z.; HUANG, X.; WAN, L. **Surface Engineering of Polymer Membranes**. 1. ed. China: Springer, 2007.

YU, W.; GRAHAM, N. J. D. Performance of an integrated granular media – Ultrafiltration membrane process for drinking water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 492, p. 164–172, 2015.

ZHANG, W.; WAHLGREN, M.; SIVIK, B. Membrane characterization by the contact angle technique. II. Characterization of UF-membranes and comparison between the captive bubble and sessile drop as methods to obtain water contact angles. **Desalination**, v. 72, n. 3, p. 263–273, 1989.

ZHOU, S. et al. Influence of hydrophobic/hydrophilic fractions of extracellular organic matters of *Microcystis aeruginosa* on ultrafiltration membrane fouling. **Science of the Total Environment**, v. 470-471, p. 201–207, 2014.

Apêndice A - Compactação das Membranas - 1ª Etapa

Este apêndice contém os resultados de compactação das membranas utilizadas para determinar a pressão de operação do sistema. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Desta maneira R1 refere-se à repetição 1 e R2 refere-se à repetição 2. Conforme pode ser observado nas Figuras A.1 a A6, cada membrana apresentou um tempo de compactação devido aos diferentes materiais de fabricação e tamanho de poro nominal ou massa molar de corte das membranas utilizadas neste estudo.

Figura A.1. Compactação da membrana AC-0,2 com pressão de 2,5 bar.

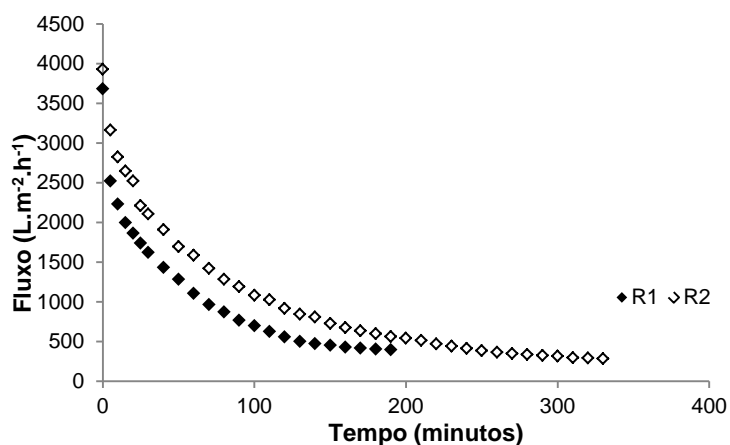


Figura A.2. Compactação da membrana AC-20 com pressão de 5,5 bar.

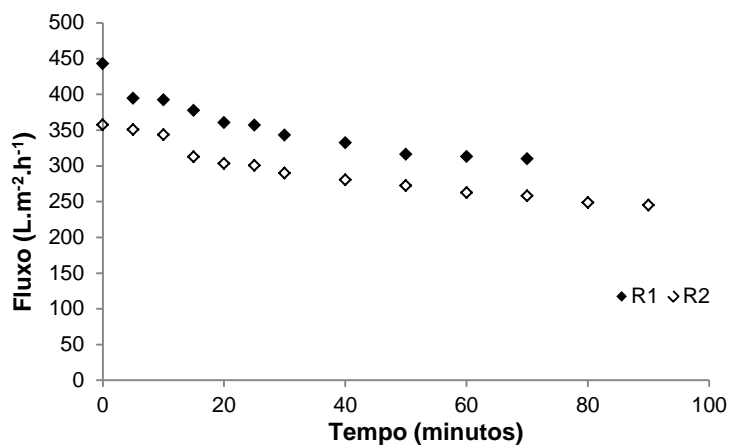


Figura A.3. Compactação da membrana PES-100 com pressão de 5,5 bar.

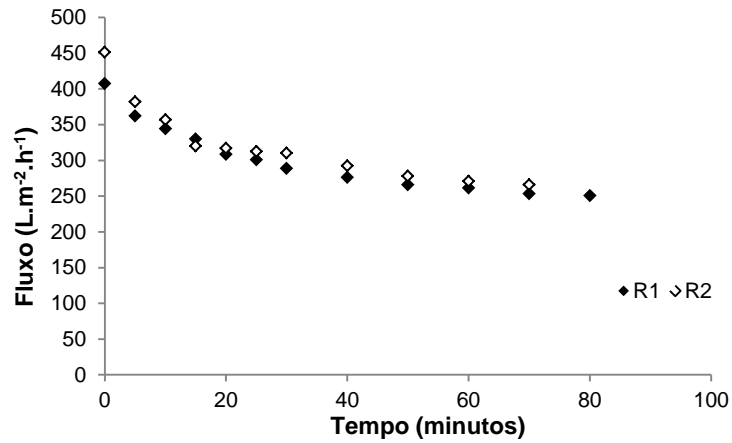


Figura A.4. Compactação da membrana PES-20 com pressão de 5,5 bar.

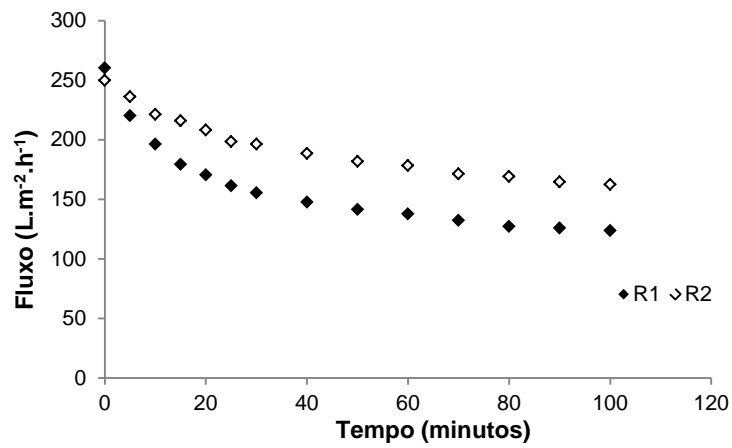


Figura A.5. Compactação da membrana PVDF-0,2 com pressão de 2,5 bar.

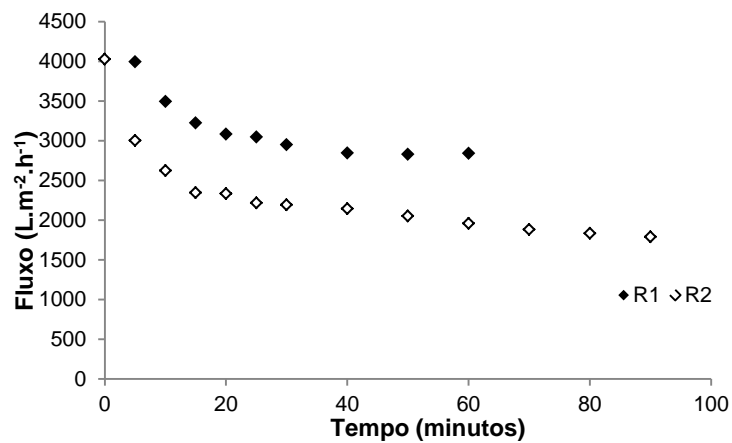
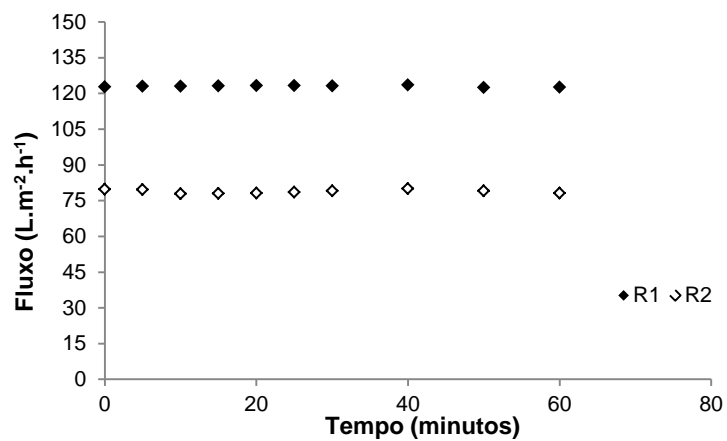


Figura A.6. Compactação da membrana PVDF-100 com pressão de 5,5 bar.



Apêndice B – Compactação das Membranas - 2ª Etapa

Este apêndice contém os resultados de compactação das membranas utilizadas para determinar o percentual de *fouling* das membranas estudadas. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Desta maneira R1 refere-se à repetição 1 e R2 refere-se à repetição 2. Conforme pode ser observado nas Figuras B.1 a B.6 cada membrana apresentou um tempo de compactação devido aos diferentes materiais de fabricação e tamanho de poro nominal ou massa molar de corte das membranas utilizadas neste estudo.

Figura B.1. Compactação da membrana AC-0,2 com pressão de 2,5 bar.

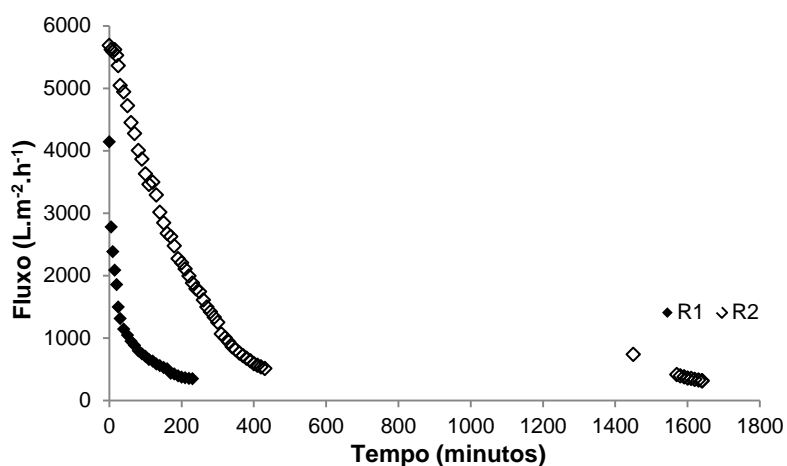


Figura B.2. Compactação da membrana AC-20 com pressão de 5,5 bar.

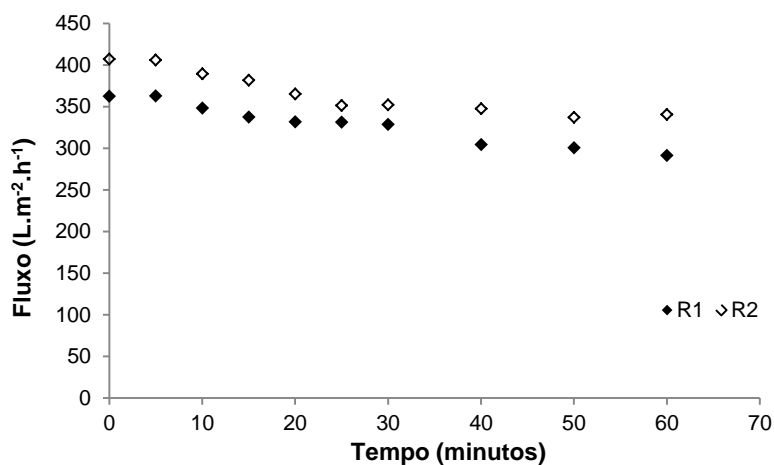


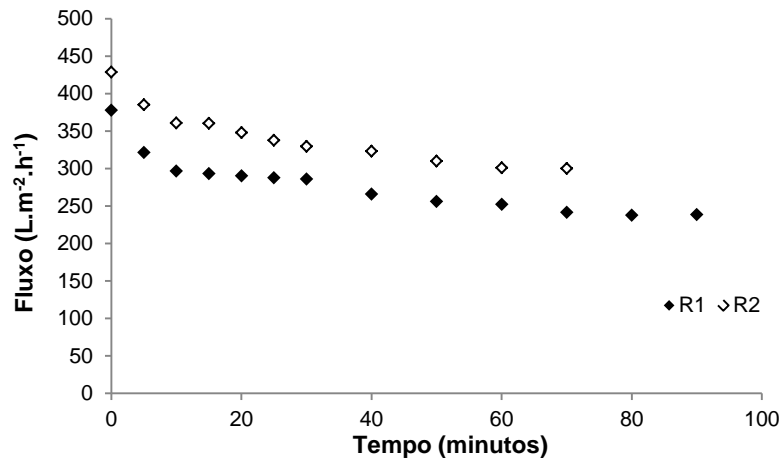
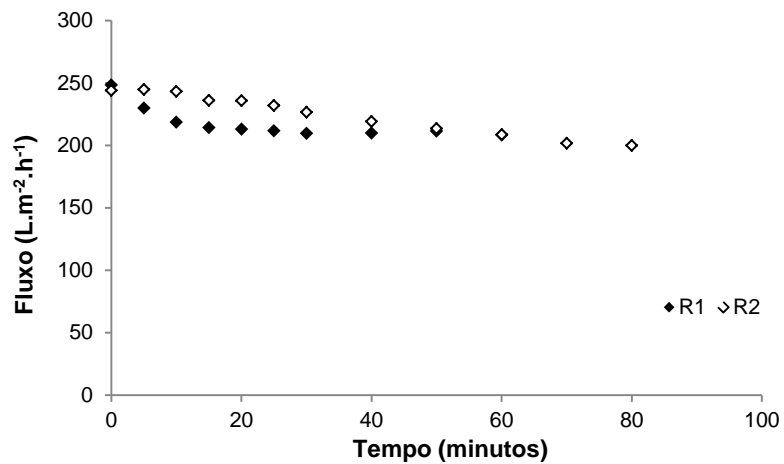
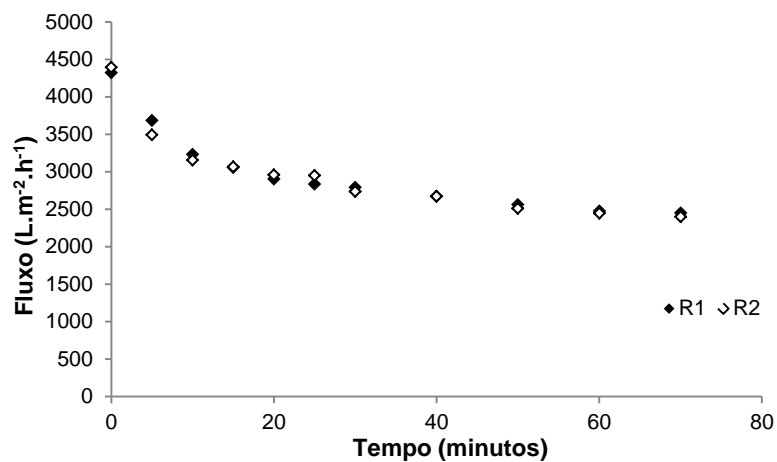
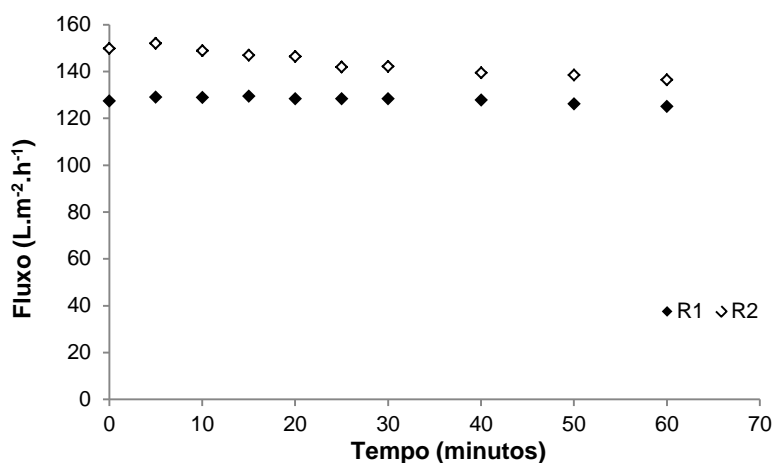
Figura B.3. Compactação da membrana PES-100 com pressão de 5,5 bar.**Figura B.4.** Compactação da membrana PES-20 com pressão de 5,5 bar.**Figura B.5.** Compactação da membrana PVDF-0,2 com pressão de 2,5 bar.

Figura B.6. Compactação da membrana PVDF-100 com pressão de 5,5 bar.



Na Tabela B.1 estão apresentados os valores médios e o desvio padrão obtidos para o percentual de redução do fluxo permeado na etapa de compactação em cada membrana estudada nesta etapa.

Tabela B.1. Percentuais de redução do fluxo permeado de água destilada na etapa de compactação para as diferentes membranas estudadas.

CÓDIGO DA MEMBRANA	COMPACTAÇÃO
	% DE REDUÇÃO DO FLUXO PERMEADO DE ÁGUA DESTILADA
AC-0,2	93,1 ±2
AC-20	18 ±2,3
PES-100	33,5 ±4,9
PES-20	17,1 ±1,3
PVDF-0,2	44,4 ±1,4
PVDF-100	5,4 ±5